BEITRÄGE ZUM PROBLEM DER RADIKALADDITION AN OLEFINE

A: Sterische und elektronische Einflüsse bei heterogener bzw. homogener Addition (Elektrolyse oder Redoxprozeß)

B: Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten durch computersimulierte Elektrodenprozesse

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Rudolf Pistorius
aus Groß-Kummerfeld

Göttingen 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534926_0009

BEITRÄGE ZUM PROBLEM DER RADIKALADDITION AN OLEFINE

A: Sterische und elektronische Einflüsse bei heterogener bzw. homogener Addition (Elektrolyse oder Redoxprozeß)

B: Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten durch computersimulierte Elektrodenprozesse

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Rudolf Pistorius
aus Groß-Kummerfeld

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. H. J. Schäfer

Korreferent: Prof. Dr. U. Schöllkopf

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1974

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Schäfer in der Zeit vom August 1972 bis September 1973 im Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen und anschließend bis März 1974 im Institut für Organische Chemie der Universität Münster durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die Hilfe bei der Themenstellung und für die großzügige Unterstützung während dieser Arbeit herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Generaldirektor a.D. Dr. Dr. e.h. Konrad Ende und der Fritz ter Meer-Stiftung, 509 Leverkusen, die mir ein finanziell unabhängiges Studium ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil — Seite

A STERISCHE UND ELEKTRONISCHE EINFLÜSSE AUF DIE REGIOSELEKTIVITÄT RADIKALISCHER ADDITIONEN AN SUBSTITUIERTE OLEFINE

1. Einleitung 1

2. Welche Größen beeinflussen die Regioselektivität der radikalischen Addition an Olefine 2

3. Problemstellung 4

4. Kolbe - Elektrolysen in Gegenwart von 1,2-diaktivierten Olefinen 5

5. Elektrolysen von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Alkylstyrolen 7

5.1. Diskussion 8

5.2. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Trifluormethylstyrol 12

6. Addition von Carbomethoxymethylradikalen an Styrol und ß-Methylstyrol in homogener Lösung 14

6.1. Homogene Oxidation von Kaliummonomethylmalonat mit Natriumperoxidisulfat in Gegenwart von Styrol 15

6.2. Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen durch reduktive Spaltung von Hydroperoxiden 17

6.3. Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen durch reduktive Spaltung der Hydroperoxidverbindungen aus Oxoglutarsäuredimethylester und Hydroperoxid mit Eisen-(III)-sulfat 18

6.4. Homogene und heterogene Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen in Gegenwart eines Styrol- ß-Methylstyrol - Gemisches 19

7. Zusammenfassung der präparativen Ergebnisse 21

8. Konstitutionsbeweise der Produkte 24

8.1. ^{1}H-NMR-, IR- und MS-Daten der Verbindungen 6 24

8.1.1. threo-1,2-Dimethoxy-2-alkyl-1-phenyläthan 6a 24

8.1.2. erythro-1,2-Dimethoxy-2-alkyl-1-phenyläthan 6b 25

8.2. ^{1}H-NMR-, IR- und MS-Daten der 3-Alkyl-4-phenylbutansäuremethylester 7

8.3. ^{1}H-NMR-, IR- und MS-Daten der 4-Methoxy-4-alkyl-3-phenylbutansäuremethylester 9 28

8.4. Strukturbeweise für die 3-Alkyl-4-phenylbut-3-en-säuremethylester 8 30

8.5. ^{1}H-NMR-, IR- und MS-Daten der 3-Alkyl-4-phenyl-hexandisäuredimethylester 10 a, b 32

8.6. Massenspektren der 3,6-Dialkyl-4,5-diphenyloktandisäuredimethylester 11 33

B BESTIMMUNG VON GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DURCH COMPUTER - SIMULIERTE ELEKTRODENPROZESSE

9. Problemstellung 35

10. Computermodell zur digitalen Simulierung der Addition anodisch erzeugter Radikale an Olefine 36

10.1. Beschreibung der verwendeten Computer-Einheiten 37

10.2. Flußdiagramm der Simulierung 38

10.3. Wahl der Einheiten 43

11. Simulation der anodischen Addition von N_3^- an Cyclohexen 49

12. Ermittlung der einzugebenen Konstanten 55

12.1. Diffusionskoeffizienten 55

12.2. Radikaldimerisierungsgeschwindigkeitskonstanten 57

12.3. Olefinkonzentration 61

12.4. Bestimmung von ERH1 62

12.5. Computer - simulierte anodische Addition von N_3^- an Cyclohexen bei unterschiedlichen Stromdichten und Olefinkonzentrationen 63

12.6. Anwendungsmöglichkeiten des Modells 68

13. Computer - Simulierung der Kolbe - Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Methylstyrol

13.1. Problemstellung

13.2. Präparative Ergebnisse

13.3. Bewertung der einzugebenen Konstanten

13.4. Ermittlung der Additionskonstante k_4 für die Reaktion von Carbomethoxymethylradikalen mit Styrol und ß-Methylstyrol

14. Strukturbeweise (Massenspektren von 12, 25 und 26) 86

15. Kritik und Anwendungsmöglichkeiten des Modells

16. Zusammenfassung

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben 92

2. Darstellung der Ausgangssubstanzen 94

2.1. Malonsäuremonomethylester 94

2.2. cis-ß-Methoxystyrol (3) 95

2.3. trans-ß-Methylstyrol 95

2.4. ß-Alkylstyrolsynthesen (cis-trans-Gemische nach Wittig) 96

3. Versuche zur Addition von "Kolbe-Radikalen" an 1,2-diaktivierte Olefine 99

3.1. Elektrolyse von Essigsäure in Gegenwart von Zimtsäuremethylester (1) 99

3.2. Elektrolyse von cis-ß-Methoxystyrol und Malonsäuremonomethylester 99

4. Elektrolysen und homogene Umsetzungen in Gegenwart von ß-Alkylstyrolen 100

4.1. Elektrolyse von Malonhalbester in Gegenwart von trans-ß-Methylstyrol 100

4.2. Elektrolyse von Malonhalbester in Gegenwart eines cis/trans-ß-Äthylstyrolgemisches 102

4.3. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart eines cis/trans-ß-Isopropylstyrolgemisches 105

4.4. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart eines cis/trans-ß-tert.-Butylstyrolgemisches 106

4.5. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart eines cis/trans-ß-Trifluormethylstyrolgemisches 108

4.6. Zusammengefaßte ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6 bis 11 109

4.7. Elektrolysen des Olefingemisches ß-Methylstyrol/ß-tert.-Butylstyrol an C- und Pt-Anoden 113

4.7.1. Elektrolyse an Graphit-Elektroden 113

4.7.2. Elektrolyse an Platin-Elektroden 114

5. Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen in homogener Lösung in Gegenwart von Styrol 114

5.1. Kaliummethylmalonat und Natriumperoxidisulfat 114

5.2. Kaliummethylmalonat, Natriumperoxidisulfat und Silbernitrat 115

5.3. Natriumperoxidisulfat, Kaliummethylmalonat und $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ 115

5.4. Acetessigsäuremethylester, H_2O_2 und $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ 116

5.5. Oxoglutarsäuredimethylester, H_2O_2 und $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ 117

6. Konkurrenzreaktion mit Styrol/ß-Methylstyrol 118

6.1. Homogene Umsetzung mit Acetondicarbonsäuredimethylester, H_2O_2 und $FeSO_4$ 118

6.2. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Styrol/ß-Methylstyrol 119

7. Elektrochemische Addition von Carbomethoxymethylradikalen an ß-Methylstyrol bei verschiedenen Olefinkonzentrationen und Stromdichten 120

Anhang

1. Massenspektren der Verbindungen 11, 25 und 26 122

2. Konzentrationsprofile und Stromausbeuten der Computer - Simulation: Azid-Cyclohexen (7 Plots) 129

3. Computerprogramme 137

3.1. Modell A

3.2. Modell B 141

3.3. Modell D 148

THEORETISCHER TEIL

Obgleich viele Reaktionen in der organischen Chemie über radikalische Zwischenstufen ablaufen, sind wesentliche Fragen zur Reaktivität von Radikalreaktionen noch offen.

In dieser Arbeit wurde nach Wegen gesucht, aus präparativen Produktverhältnissen die radikalischen Additionskonstanten an olefinische Doppelbindungen zu bestimmen.

Solche Konstanten können Auskunft über die Regioselektivität geben.

A STERISCHE UND ELEKTRONISCHE EINFLÜSSE AUF DIE REGIOSELEKTIVITÄT RADIKALISCHER ADDITIONEN AN SUBSTITUIERTE OLEFINE

1. Einleitung

Radikalische Additionen an Doppelbindungen nehmen in der organischen Chemie einen wichtigen Platz ein. Zur Funktionalisierung von Olefinen besitzen sie einen hohen Synthesewert. Eine bessere Kenntnis über die Ursachen der Regioselektivität radikalischer Additionen wie über das Gewicht der einzelnen Faktoren ist nicht nur von großem theoretischen, sondern auch von praktischem Interesse, weil so eine gezielte Auswahl von Substraten und Reaktionsbedingungen für Synthesen mit hoher Regioselektivität ermöglicht wird.

Radikale lassen sich auf die unterschiedlichste Weise darstellen, so z.B. durch Photolyse[1] und Thermolyse von Azoverbindungen[2], durch radikalische Spaltung von Hydroperoxyverbindungen[3] oder durch anodische Oxidation von Anionen[4].

---

1) T. Sakakibara und Y. Odaira, J. org. Chem. 36,3644 (1971)
2) J.K. Kochi, Free Radicals, Vol.I, John Wiley and Sons, New York 1973, Seite 143 ff
3) Zitat 2), Seite 628
4) a) H.Schäfer und A.Al.Azrak, Angew. Chem. 80, 485 (1968)
   b) H.Schäfer, Chemie-Ing.-Technik 41, 179 (1969)
   c) H.Schäfer und A.Al.Azrak, Chem.Ber. 105, 2398 (1972)
   d) H.Schäfer und H.Küntzel, Tetrahedron Letters 38, 3333 (1970)
   e) H.Schäfer, Angew. Chem. 82, 134 (1970)
   f) H.Schäfer und R.Pistorius, Angew. Chem. 84,(18), 893 (1972)

Wenn die radikalische Addition untersucht werden soll, dürfen die Reaktanden keine nennenswerten Nebenreaktionen eingehen. Die Radikale müssen spezifisch zugänglich sein und sollen sich überwiegend addieren.

Diese Forderungen erfüllt die elektrochemische Oxidation besonders gut, wobei gleichzeitig eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Radikale leicht zugänglich wird.

Von Nachteil ist aber, daß bei der Interpretation der elektrochemischen Befunde der heterogene Charakter des Elektrodenprozesses berücksichtigt werden muß. So können z.B. adsorptiv bedingte Konzentrationsänderungen an der Anode falsche Olefinreaktivitäten vortäuschen. Weiterhin ist ungeklärt, wie sich die Adsorption auf Olefin- und Radikalreaktivitäten auswirkt[5].

2. Welche Größen beeinflussen die Regioselektivität der radikalischen Addition an Olefine?

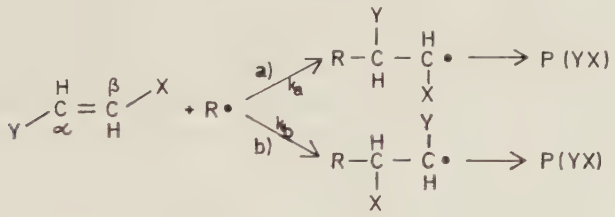
Die Regioselektivität bei radikalischen Additionen an olefinsiche Doppelbindungen dürfte durch mehrere Faktoren beeinflußt werden:

a) sterische Faktoren:
Bei terminalen Olefinen addiert sich das Radikal ausschließlich an die endständige Methylengruppe. Trisubstituierte Doppelbindungen reagieren im allgemeinen am niedriger substituierten Kohlenstoffatom.

---

5) B.E. Conway und A.K. Vijh, Elektrochim. Acta 12 (1), 102 (1967)

b) elektronische Faktoren:
Bei 1,2-diaktivierten Olefinen ist der Primärangriff an beiden C-Atomen sterisch etwa gleich stark gehindert, so daß die Orientierung des Angriffs im wesentlichen durch elektronische Faktoren bestimmt wird.



Schema 1: Alternativer Primärangriff des Radikals R• auf 1,2-diaktivierte Olefine

Aus der Additionsrichtung nach Weg a) (Schema 1) oder b) sollte sich ablesen lassen, welche elektronischen Faktoren die Regioselektivität beeinflussen und welches Gewicht ihnen zugeordnet werden muß.

Aus den Produktverhältnissen P(YX) : P(XY) erhält man

$$k_{rel} = \frac{k_a}{k_b} .$$

Um die elektronischen Einflüsse auf k_{rel} zu ermitteln, muß man wissen, ob der Übergangszustand ÜZ in der Nähe der Edukte oder Addukte liegt. Mit Hilfe des Hammond - Prinzips [6] erhält man Aussagen über ÜZ.

---

6) G.S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955)

Liegt der Übergangszustand ÜZ früh auf der Reaktionskoordinate, dann bestimmen Polaritäten die Reaktionsgeschwindigkeit. Das heißt, nucleophile Radikale reagieren bevorzugt mit dem positiveren C-Atom der C=C-Doppelbindung und umgekehrt[7].

In der Reihe $sp^3 > sp^2 > sp$ - hybridisierter C-Radikale beobachtet man eine abnehmende Nucleophilie[8].

So zeigen Carbomethoxyradikale noch nucleophiles Verhalten[9], während Phenylacetylenradikale als elektrophil angesehen werden[10].

Liegt ÜZ näher auf der Seite des Adduktes, dann wird die Additionsgeschwindigkeit durch die Radikalstabilisierung am ß-C-Atom bestimmt. Polaritäten wären hier von untergeordneter Bedeutung.

3. Problemstellung

Zunächst sollte k_{rel} der Addition von $\cdot CH_3$-Radikalen an

---

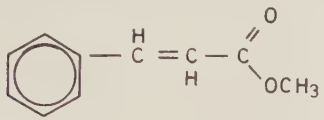
7) R. Gregory, R.N. Haszeldine und A.E. Tipping, J.chem. Soc. (London) 1971, 1216
Nach Haszeldine eignet sich 1.1.1-Trifluor-2-buten als Sonde für nucleophile und elektrophile Radikale, z.B. addiert sich hier das $\cdot CF_3$-Radikal bevorzugt in 3-Stellung, das elektrophilere Bromatom in 2-Stellung an dieses Olefin.

8) P.Spagnolo und M.Tiecco, Tetrahedron Letters 1968, 2313

9) R.A. McClellan, R.O.C. Norman und C.B. Thomas, J.chem. Soc. Perkin Transaction I, 4, 578 (1972)

10) G. Martelli, P. Spagnolo und M. Tiecco, J. chem. Soc. (London) B, 1970, 1413

das Olefin 1 untersucht werden.



1

Radikalquelle war die Kolbe - Elektrolyse. Durch die Wahl 1,2-diaktivierter Olefine entfällt die Komplikation, daß Lösungskonzentrationen von Olefinpaaren durch Adsorption verändert werden, da hier die Konkurrenzreaktion im gleichen Molekül abläuft.

Um zu prüfen, ob die Reaktivität der Kolbe - Radikale durch Adsorption an der Anode verändert wird, wie es Vijh und Conway[5] postulieren, sollte versucht werden, Carbomethoxymethylradikale 2 anodisch und in homogener Lösung zu addieren.

$$\cdot CH_2\text{-}COOCH_3$$

2

Unterschiedliche k_{rel}-Werte sollten adsorptiv bedingte Reaktivitätsunterschiede anzeigen.

4. Kolbe - Elektrolysen in Gegenwart von 1,2-diaktivierten Olefinen

Kolbe - Radikale bilden sowohl mit Styrol[11] als auch mit Acrylsäuremethylester[12] in guten Ausbeuten die

---

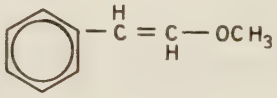
11) S. Goldschmidt und E. Stöckl, Chem. Ber. 85, 630 (1952)
12) M. Chikir und D. Lelandais, Chem. Commun. 1971, 1369

additiven Dimeren RMMR entsprechend P(XY), X = H. Deshalb war zu erwarten, daß auch 1 die gewünschten Produkte P(XY) bzw. P(YX) liefert.

Bei der Elektrolyse von Essigsäure mit 1 beobachtete man an der Anode eine für Kolbe - Elektrolysen ungewöhnlich starke Gasentwicklung, ein Zeichen dafür, daß neben CO_2 Äthan entstand. $\cdot CH_3$-Addukte aus 1 konnten weder gas- noch dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

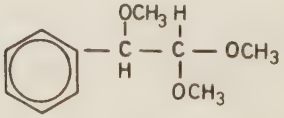
Die Reaktivität von 1 ist also wesentlich kleiner als die der endständigen Olefine Styrol und Acrylsäuremethylester. Die Methylradikale dimerisieren deshalb fast ausschließlich zu Äthan.

An 3 sollte geprüft werden, ob elektronenreichere 1,2-diaktivierte Olefine reaktiver sind.



3

Bei der Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Methoxystyrol entwickelte sich aber kein CO_2 an der Anode. Als Produkt entstand fast nur 4, ein Zeichen, daß die Kolbe - Elektrolyse durch die Olefinoxidation vollständig unterdrückt wird.



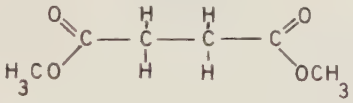
4

4. Elektrolysen von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Alkylstyrolen

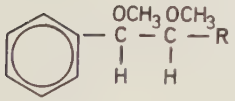
Die Reaktionsträgheit von 1 könnte elektronisch oder sterisch bedingt sein.

Ob sterische Gründe ausschlaggebend sind, sollte an ß-alkylsubstituierten Styrolen entschieden werden.

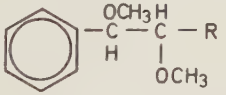
Hierzu wurden 1,5 - molare Lösungen der ß-Alkylstyrole Ø-CH=CH-R (cis-trans-Gemische mit R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7 und tert.-C_4H_9 in Methanol bei einer Stromdichte von 47 mA/cm^2 bis zu einem Verbrauch von 0,75 F elektrolysiert. Folgende Hauptprodukte entstanden, deren Stromausbeuten in Tabelle 1 angegeben sind:



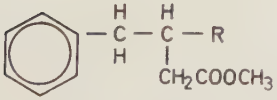
5



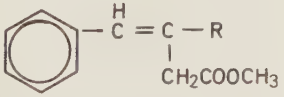
6a



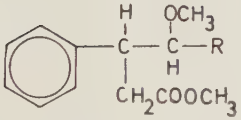
6b



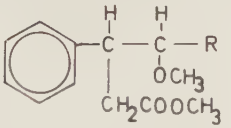
7



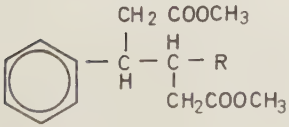
8



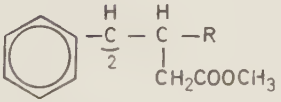
9a



9b



10



11

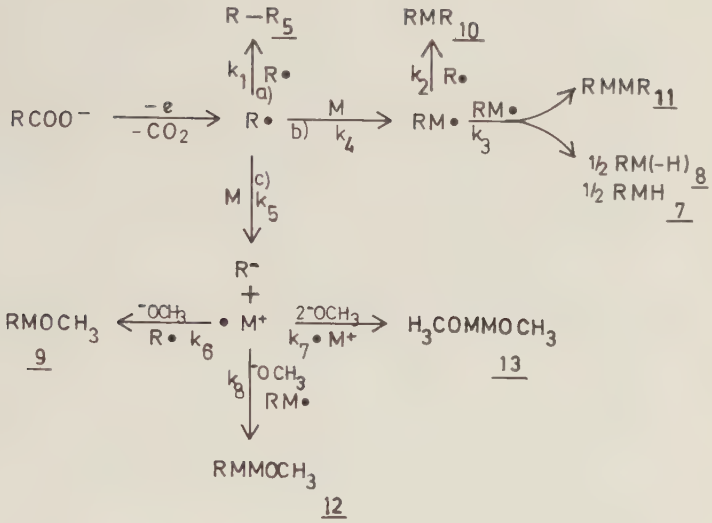
Verb. / R	H[a)]	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
	Stromausbeute in %				
5	9,0	15,0	17,0	16,5	15,0
6 a,b	-	2,5	4,8	6,7	9,5
7	6,3	0,5	0,3	0,25	0,1
8	6,7	0,7	0,35	0,2	0,1
9 a,b	-	0,7	0,32	0,41	0,7
10 a,b	2,5	6,3	5,7	4,2	1,8
11	26,4	14,1	5,1	<0,3	-
Σ 5 - 11	51,0	49,8	33,6	28,6	27,2

a) Die Ergebnisse dieser Elektrolyse (siehe Zitat 4f) sind nur bedingt vergleichbar, da die Stromdichte etwa um den Faktor 5 größer war.

Tabelle 1: Stromausbeuten der Elektrolysen von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Alkylstyrolen Ø-C=C-R (cis-trans-Gemische)

5.1. Diskussion

Die Produktbildung läßt sich am einfachsten über einen radikalischen Mechanismus erklären, was an dem Schema 2 (Seite 9) erläutert werden soll.



Schema 2: Die prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten von "Kolbe - Radikalen" mit Olefinen M

Die an der Anode entstehenden Radikale R• addieren sich an das Olefin M zu RM• (Weg b) oder dimerisieren zu Bernsteinsäuredimethylester 5 (Weg a). RM• dimerisiert zu 11 (RMMR), disproportioniert zu 7 und 8 oder kombiniert mit R• zu 10 (RMR).
Die Struktur von 9 legt die Bildung über $\bullet M^+$ nahe.

Für $\bullet M^+$ sind zwei Bildungswege denkbar: entweder wird das Olefin durch R• (Weg c) oder an der Anode gemäß:

$$M \xrightarrow{-e} \bullet M^+$$

oxidiert. $\bullet M^+$ kombiniert mit R• bzw. RM• und solvolysiert zu 9 und 12.

Die Bildung von 6 dürfte auf die Anodenreaktion:

$$M \xrightarrow{-2e} {}^{+}M^{+}$$

zurückzuführen sein.

Diese Reaktion konkurriert von R = Methyl nach R = tert.-Butyl zunehmend mit der Kolbe - Elektrolyse. Um zu untersuchen, ob die Olefinoxidation des ß-tert-Butylstyrols leichter abläuft als die des ß-Methylstyrols, wurden äquimolare Gemische dieser Olefine in Methanol mit $NaClO_4$ als Leitsalz an Pt- und Graphit - Anoden mit einer Stromdichte von 50 mA/cm^2 elektrolysiert.

Das Verhältnis 6 (R = Methyl) : 6 (R = tert.-Butyl) betrug 1 : 3. Dieser Befund ist eventuell durch den von CH_3 nach tert.-Butyl anwachsenden +I-Effekt bedingt[13].

Vernachlässigt man in Schema 2 Weg c) - eine Annahme, die zumindestens für Styrol und ß-Methylstyrol zulässig ist - so kann das Verhältnis RMR : RMMR ungefähr als Maß für die Reaktivität der ß-Alkylstyrole dienen.

Für die Bildung von RR, RMR und RMMR gelten folgende Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze:

$$d\frac{[R\text{-}R]}{dt} = k_1 \cdot [R\bullet] \cdot [R\bullet] \qquad (1)$$

$$d\frac{[RMR]}{dt} = k_2 \cdot [R\bullet] \cdot [RM\bullet] \qquad (2)$$

$$d\frac{[RMMR]}{dt} = k_3 \cdot [RM\bullet] \cdot [RM\bullet] \qquad (3)$$

Da $[R\bullet]$ und $[RM\bullet]$ während der ganzen Elektrolysezeit $dt = t_1 - t_o$ konstant bleiben, gibt der Quotient aus Gl.(1) und Gl.(2) bzw. Gl.(2) und Gl.(3) das Konzentrationsverhältnis $[R\bullet]$ zu $[RM\bullet]$ an, das aus den Produkt-

---

13) a) R.W. Taft, J. Amer. chem. Soc. 74, 3120 (1952)
b) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 9. Auflage, Berlin 1970, Seite 159

verhältnissen RMR : RMMR ermittelt werden kann[14].

$$\frac{RMR}{RMMR} = \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{[R\bullet]}{[RM\bullet]} \qquad (4)$$

Das Verhältnis[R•] : [RM•] entscheidet über die Produktverteilung RR, RMR und RMMR.

Da in allen Versuchen mit gleichen Stromdichten und Olefinkonzentrationen elektrolysiert wurde und die Stromausbeuten an 5 (RR) sich bei allen ß-alkylsubstituierten Styrolen entsprachen[15], sollte dies auch für die Stationärkonzentrationen an[R•] zutreffen. Dadurch vereinfacht sich Gl.(4) zu:

$$[RM\bullet] = \text{const.} \cdot \frac{RMMR}{RMR} \qquad (5)$$

Faßt man [RM•] als Maß für die Reaktivität der ß-Alkylstyrole auf, so erhält man für Styrol, ß-Methyl- und ß-Äthylstyrol folgende Konzentrationsabhängigkeit an [RM•] von den ß-Alkylsubstituenten:

R	C_2H_5	CH_3	H
[RM•]	≡ 1	2,4	15,5

Tabelle 2: Abhängigkeit der Konzentration [RM•] von R in Ø-CH=CH-R (in willkürlichen Einheiten)

---

14) k_1, k_2 und k_3 sind etwa gleichgroß: siehe Seite 57.

15) Da unter Berücksichtigung der Verbindungen des Typs RMM^+ (siehe Teil B, Seite 72) auch die Gesamtausbeuten konstant sich, ist dieser Befund so zu deuten, daß die Olefinoxidation direkt zu Lasten der Kolbe - Reaktion verläuft und der Wasserstoffoxidationsstromanteil in allen Fällen gleich ist.

Mit der Quasi-Stationäritätsbedingung:

$$\frac{d[RM\bullet]}{dt} = k_4 \cdot [M] - k_2 \cdot [R\bullet][RM\bullet] - k_3 \cdot [RM\bullet]^2 \approx 0$$

erhalten wir für die Größen der Additionskonstante k_4:

$$k_4 \sim [RM\bullet]([R\bullet] + [RM\bullet])$$

Da $[R\bullet]$ in allen Fällen ungefähr gleichgroß war ($[R\bullet] \equiv 1$), erhält man mit den Werten der Tabelle 2 für $[RM\bullet]$ folgende relative k_4-Additionskonstanten:

R	C_2H_5	CH_3	H
k_4	2	8,2	256

Tabelle 2a: Abhängigkeit der Additionskonstante k_4 von R in Ø-CH=CHR (in willkürlichen Einheiten)

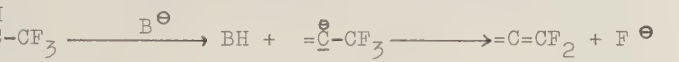
5.2. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Trifluormethylstyrol

Mit ß-Äthylstyrol erhält man die gewünschten Produkte RMMR (siehe Tabelle 1). Deshalb sollte auch ß-Trifluormethylstyrol die Addukte P(YX) bzw. P(XY) geben, aus denen sich die Orientierung der Addition ablesen läßt (siehe Schema 1).

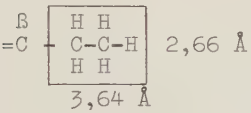
Die Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Trifluormethylstyrol liefert unter den gleichen Bedingungen wie im Falle des ß-Methylstyrols 3,4% 10 (R = CF_3) und 2,1% 11 (R = CF_3) (Stromausbeute).

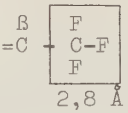
Leider konnten aus der Vielzahl der niedrigsiedenden Verbindungen die Disproportionierungsprodukte 7 und 8, die den radikalischen Angriff in ß-Stellung zum Phenylring bestätigen sollten, präparativ nicht abgetrennt werden. Die Elektrolyse in einer geteilten Zelle zeigte, daß die Produktvielfalt nicht durch Kathodenprozesse entstand. An der Luft sind die Rohprodukte instabil

und geben wahrscheinlich in folgender Reaktion[16] HF ab (ß-Trifluormethylstyrol selbst ist stabil):



Die gegenüber ß-Äthylstyrol etwas verminderte Reaktivität beruht aufgrund der kovalenten Bindungsabstände[17] im wesentlichen auf sterischen und nicht auf polaren Faktoren. Legt man alle Bindungen in eine Ebene, so nehmen die Äthyl- und CF_3- Gruppe folgende Flächen ein:





Die CF_3-Gruppe schirmt bei einer sp^3-Hybridisierung der C-Atome den ß-Kohlenstoff etwas stärker ab. Ob der Primärangriff, der ausschließlich in ß-Stellung zum Phenylring erfolgt, auf sterische Faktoren oder auf die Radikalstabilisierung durch die Phenylgruppe zurückzuführen ist, muß offen bleiben.

---

16) Diese Zersetzung wurde auch an 2-Trifluormethylcarbonsäureestern beobachtet. Siehe dazu: M.W. Buxton, M. Stacey und J.C. Tatlow, J. chem. Soc. (London) 1954,366
3,3,3-Trifluorpropionsäure zeigt diese Zersetzungserscheinungen weniger ausgeprägt: siehe Houben-Weyl, Band 5/3, Seite 404

17) Die kovalenten Einfachbindungsradien von Wasserstoff, Kohlenstoff und Fluor betragen r_H = 0,28 Å, r_C = 0,77 Å und r_F = 0,64 Å.
F. Cotton und G. Wilkinson: Anorganische Chemie, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1968, Seite 97
Die van der Waalschen Radien von F und H betragen 1,2 bzw. 1,35 Å.

6. Addition von Carbomethoxymethylradikalen an Styrol und ß-Methylstyrol in homogener Lösung

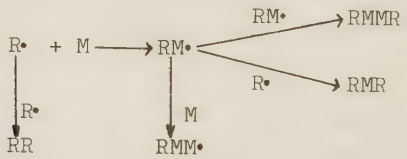
Um zu prüfen, ob der sterische Einfluß auf die Additionsgeschwindigkeit an der Elektrode stärker ins Gewicht fällt, sollten die Radikale in homogener Lösung an die ß-Alkylstyrole addiert werden.

Es galt, eine Radikalquelle zu finden, die folgende Bedingungen erfüllt:

1) Es sollen ausschließlich Carbomethoxymethylradikale gebildet werden.

2) Die radikalerzeugenden Reagenzien dürfen die eingesetzten Olefine und die gebildeten Produkte nicht angreifen.

3) Die Radikalbildungsgeschwindigkeit muß ausreichend groß sein, um durch relativ hohe Stationärkonzentrationen an R• die Bildung von Addukten zu ermöglichen; kleine Stationärkonzentrationen bewirken die Olefinpolymerisation:



4) Die Radikale sollen in einem Temperaturbereich von $0^{\circ}C$ bis $40^{\circ}C$ und in methanolischer Lösung darstellbar sein, um die erhaltenen Ergebnisse unmittelbar mit den elektrochemischen Befunden vergleichen zu können.

Von den Darstellungsmethoden: Photolyse, Thermolyse und Redoxreaktion erschien nur letztere günstig. Photolyse

und Thermolyse dienen in der Praxis fast ausschließlich als Initiatoren radikalischer Kettenprozesse. Die hier erreichbaren radikalischen Stationärkonzentrationen dürften für die Bildung der additiven Dimeren RMMR nicht ausreichen, sondern Polymere begünstigen.

Thermolysen erfordern zu hohe Temperaturen. Bei Redoxprozessen mit 1-Elektronen-Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln sollten sich die Reaktionsbedingungen einhalten lassen.

6.1. Homogene Oxidation von Kaliummonomethylmalonat mit Natriumperoxidisulfat in Gegenwart von Styrol

Carboxylate werden beim Erhitzen mit Natriumperoxidisulfat oxidativ zu Radikalen decarboxyliert[18]:

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\ \cdot SO_4^- \qquad (6)$$

$$\cdot SO_4^- + RCOO^- \longrightarrow CO_2 + SO_4^{2-} + R\cdot \qquad (7)$$

Da sich Peroxidisulfat auch bei Temperaturen oberhalb 60°C nur langsam zersetzt, sind die Stationärkonzentrationen an R• allerdings sehr klein.

Die Decarboxylierung von Kaliummonomethylmalonat in Gegenwart von Styrol lieferte nur kleine Ausbeuten an 7 bis 11 (siehe Tabelle 3).

Die geringen Ausbeuten könnten z.T. durch die Hydrolyse

---

18) L. Eberson, Acta chem. Scand., 22 (18), 2462 (1968)

der Ester bedingt sein (15%), die sich der Aufarbeitung entzogen[19].

Um die Reaktion (6) zu beschleunigen, setzte man Ag^+-Ionen als Katalysator zu. Die silberkatalysierte Decarboxylierung von Carbonsäuren mit Persulfat verläuft nach dem Mechanismus (8) - (10)[20].

$$S_2O_8^{2-} + Ag^+ \longrightarrow Ag^{2+} + SO_4^{2-} + \cdot SO_4^- \qquad (8)$$

$$Ag^{2+} + RCOO^- \longrightarrow Ag^+ + CO_2 + R\cdot \qquad (9)$$

$$Ag^+ + \cdot SO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + Ag^{2+} \qquad (10)$$

Die Decarboxylierung in Gegenwart von Ag^+ und Styrol brachte keine wesentliche Ausbeutensteigerung, da das Styrol innerhalb kurzer Zeit polymerisierte. Vermutlich wird diese Reaktion durch das Ag^{2+}-Ion katalysiert. Die Ausbeuten dieser beiden, sowie der folgenden Versuche sind in Tabelle 3 (Seite 18) zusammengefaßt worden.

Als günstiger erwies es sich, das oxidierende $\cdot SO_4^-$ - Radikalanion reduktiv aus $S_2O_8^{2-}$ darzustellen:

---

19) Die Hydrolysegeschwindigkeitskonstante von Methylacetat in H_2O/ Aceton 48%-ig bei 40°C beträgt $8{,}66 \cdot 10^{-5}$ Liter/(Mol·sec)
Die Hydrolyse verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:

$$\frac{d[m]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [H^+]$$

P.N. Reylander und D.S. Tarbell, J. Amer. chem. Soc., 72, 3021 (1950)
Mit $[A] = 1{,}2$ Mol/Liter und $[H^+] = 0{,}5$ Mol/Liter und dt $= 3{,}6 \cdot 10^3$ sec erhält man: $d[m] = 8{,}66 \cdot 10^{-5} \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}2 = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter. Damit dürften max. 15% des eingesetzten Halbesters und des gebildeten Produktes während 1 h hydrolysiert worden sein.

20) J.M. Anderson und J.K. Kochi, J. Amer.chem. Soc., 92, 1651 (1970)

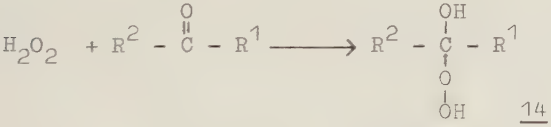
$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + \cdot SO_4^- + SO_4^{2-} \qquad (11)$$

$$\cdot SO_4^- + RCOO^- \longrightarrow CO_2 + SO_4^{2-} + R\cdot \qquad (12)$$

Allerdings bleiben die Adduktausbeuten (siehe Tabelle 3) auch in dieser Reaktion unbefriedigend.

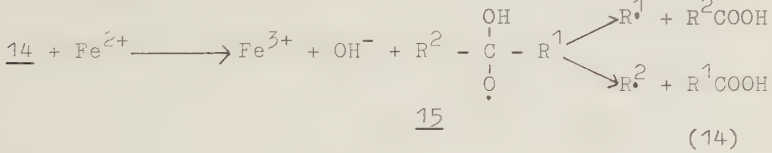
6.2. Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen durch reduktive Spaltung von Hydroperoxiden

Carbonylverbindungen reagieren mit Wasserstoffperoxid gemäß Gleichung (13) zu den Hydroperoxiden[21].



(13)

Die Peroxid - Bindung in 14 läßt sich z.B. mit Fe^{2+} in schneller Reaktion spalten:



(14)

Acetessigester liefert nach Kharasch und Nudenberg gemäß Gleichung (13) und (14) ausschließlich Carbomethoxymethylradikale. In Gegenwart von Styrol bilden sich zwar die erwarteten $CH_3O_2C\text{-}CH_2\cdot$ - Addukte (siehe Tabelle 3). Es entstehen aber auch $\cdot CH_3$-Addukte, die zeigen, daß 15 nicht einheitlich zerfällt. Dennoch konnten mit dieser Methode

---

21) M.S. Kharasch und W. Nudenberg, J. org. Chem., 19, 1921 (1954)

schon beträchtliche Mengen an additiven Dimeren 11 isoliert werden (siehe Tabelle 3, Seite 18).

6.3. Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen durch reduktive Spaltung der Hydroperoxidverbindungen aus Oxoglutarsäuredimethylester und Hydroperoxid mit Eisen-(II)-Sulfat

Um die Bildung des $\cdot CH_3$-Radikals neben den erwünschten Carbomethoxymethylradikalen zu unterdrücken, wurde Oxoglutarsäuredimethylester eingesetzt, aus dem nach Gl. (13) und (14) ausschließlich Carbomethoxymethylradikale entstehen sollten. Tatsächlich werden in dieser Reaktion nur Produkte gebildet, die auch bei der anodischen Oxidation von Malonsäuremonomethylester entstehen[22].

Zusammenfassend werden die Ausbeuten der unterschiedlichen Methoden in Tabelle 3 angegeben:

Umsetzung	relative Ausbeuten in % an 7	8	10	11	Gesamt[b]
Elektrolyse	16,3	15,1	5,7	62,9	43
Peroxidisulfat	Spur[a]	Spur	-	1	1
Peroxidisulfat + Ag+	Spur[a]	Spur	-	1,5	1,5
Peroxidisulfat + $FeSO_4$	0,2[a]	0,1	-	2,0	2,3
Acetessigsäuremethylester	13,6	14,4	1,1	70,9	35,3
Acetondicarbonsäuredimethylester	13,0	14,8	1,8	70,4	38,4

a) Wegen der kleinen Ausbeuten wurde auf eine Umrechnung in relative % verzichtet.

b) Ausbeuten auf eingesetzte Ketone oder Malonhalbester bezogen.

Tabelle 3: Umsetzung von Styrol mit Carbomethoxymethylradikalen nach mehreren Methoden

Tabelle 3 zeigt, daß bei der reduktiven Spaltung von Hydroperoxiden genügend hohe Radikalkonzentrationen gebildet werden, um mit Styrol additive Dimere 11 darzustellen. Disubstituierte Monomere 10 entstehen dabei nur in untergeordnetem Maße.

6.4. Homogene und heterogene Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen in Gegenwart eines Styrol- ß-Methylstyrol - Gemisches

Nach Vijh und Conway[5] sind Kolbe - Radikale durch eine R· - Metall - Bindung zur Elektrode um ca. 50 kcal/Mol stabiler als die entsprechenden freien Radikale. Diese Aussage - die experimentell bisher nicht geprüft werden konnte - sollte sich in einer entsprechenden Selektivität der anodisch erzeugten $\cdot CH_2COOCH_3$ - Radikale zeigen.

Hierzu wurden die Carbomethoxymethylradikale in Gegenwart äquimolarer Olefingemische aus Styrol und ß-Methylstyrol anodisch und gemäß Gl.(13) und (14) erzeugt.

Die erhaltenen Produktausbeuten an 7 bis 11 sind in Tabelle 4 aufgeführt.

---

22) siehe Zitat 4f)

Methode	Radikal-addition	Ausbeuten in % an 7	8	10	11	7 - 11[a)]
I. homog. Umsetzung	an Styrol	1,25	1,4	0,7	10,9	14,25
	an ß-Methylsty.	Spur	Spur	Spur	2,3	2,3
II. Elektrolyse	an Styrol	1,5	1,7	2,3	9,8	15,3
	an ß-Methylsty.	Spur	Spur	0,2	2,4	2,6

a) Elektrolyse: Stromausbeute
homogene Umsetzung: Ausbeute auf H_2O_2 bezogen

Tabelle 4: Homogene Umsetzung (I) und Elektrolyse (II) in Gegenwart von Styrol/ ß-Methylstyrol

In beiden Fällen beträgt das Verhältnis 7 - 11 R = H : R = CH_3 = ca. 6. Eine größere Selektivität an der Anode kann also nicht festgestellt werden, weshalb der adsorptive Einfluß auf die Radikalreaktivität von 2 zu vernachlässigen sein dürfte.

Die Gesamtstromausbeuten mit ca. 18% sind geringer als bei Elektrolysen in reinem Styrol (ca. 45%). Dies ist zum Teil dadurch bedingt, daß die gekreuzten Produkte zwar qualitativ nachgewiesen aber quantitativ nicht analysiert wurden. Außerdem wurden in der Tabelle 4 Produkte, die durch die Olefinoxidation von ß-Methylstyrol entstanden, nicht aufgeführt. Möglicherweise wird die Abnahme der Gesamtstromausbeuten auch durch niedrigere Olefinkonzentrationen bewirkt.

7. Zusammenfassung der präparativen Ergebnisse

Die Kolbe - Elektrolyse in Gegenwart von Zimtsäuremethylester liefert keine radikalischen Addukte. An den ß-Alkylstyrolen Ø-CH=CH-R mit R = H, CF_3, CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7 und tert.-C_4H_9 wurde der sterische Effekt der Alkylsubstituenten auf die Bildung additiver Dimere RMMR und disubstituierter Monomere RMR näher untersucht.

Tabelle 5 faßt die Adduktausbeuten und die der additiven Dimere für die verschiedenen Olefine zusammen:

R^1	R^2	Stromausbeute % an RMMR	Stromausbeute % [a]
H	H	26,4	42
H	CH_3	35 [b]	43
CH_3	H	14,1	27
C_2H_5	H	5,1	11
i-C_3H_7	H	0,3	4,5
CF_3 [c]	H	2,1 [b]	5,5

a) Stromausbeute an RMR, RMMR, RMH, RMH($-H_2$)
b) siehe J. Knolle, Diplomarbeit Göttingen 1973
c) Stromausbeute an RMR und RMMR

Tabelle 5: Gesamtstromausbeuten bei der Addition anodisch erzeugter Carbomethoxymethylradikalen an substituierte Styrole Ø-CR^1= CR^2 (H)

Sterische Einflüsse durch Alkylgruppen zeigen sich demnach nur am ß-Kohlenstoff, der von R• angegriffen wird:

$$R\bullet + \overset{\beta}{C}HR^1 = CR\text{-}Ø \qquad R\text{-}CHR^1\text{-}\dot{C}R^2\text{-}Ø$$

In ß-Stellung darf der Substituent nicht größer als Äthyl sein, falls additive Dimere als Produkt erwünscht sind.

Weiter wird die Anwendungsbreite der Kolbe - Elektrolyse in Gegenwart von Doppelbindungen durch die Oxidationspotentiale der Olefine eingeschränkt. Mit sinkendem Oxidationspotential wächst der Anteil der Olefinoxidationsprodukte zu Lasten der Carboxylatoxidation an.

Olefin	E_p/Volt[a]	Stromausbeute an $^+M^+$
Ø-C(H)=CH_2	1,7 [b]	0%
Ø-C(CH_3)=CH_2	1,6 [b]	1,3% [c]
Ø-C(H)=C(H)-OCH_3	1,2 [d]	25%

a) an glasartigem Kohlenstoff aufgenommen
b) siehe E. Steckhan, Dissertation Göttingen 1971
c) siehe J. Knolle, Diplomarbeit Göttingen 1973
d) siehe D. Koch, Dissertation Göttingen 1973

Tabelle 6: Stromausbeuten der Olefinoxidationsprodukte $^+M^+$ in Abhängigkeit vom Oxidationspotential

Beim ß-Methylstyrol bildete sich zu 2,5% Stromausbeute $^+M^+$. Für präparative Umsetzungen dürfte das Grenzpotential an glasartigem Kohlenstoff, gegen Ag/AgCl gemessen, der einsetzbaren Olefine bei ca. 1,5 Volt liegen.

Um die Reaktivität von heterogen (anodisch) und homogen erzeugten Carbomethoxymethylradikalen zu vergleichen, wurden mehrere Radikaldarstellungsmethoden untersucht. Die Oxidation der Carboxylate mit Peroxidsulfat (auch mit Ag^+ als Katalysator und mit Fe^{2+}) führte nur zu

kleinen Styroladduktausbeuten. Bei der reduktiven Spaltung von Hydroperoxiden mit Fe^{2+} in Gegenwart von Styrol entstanden die additiven Dimeren RMMR in relativ guten Materialausbeuten (27%).

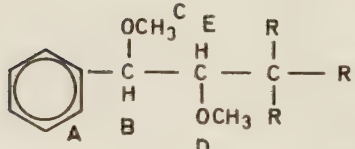
Der Vergleich der heterogenen (anodischen) mit der homogenen Addition von Carbomethoxymethylradikalen an äquimolare Styrol- ß-Methylstyrol - Gemische zeigt keine Reaktivitätsunterschiede der unterschiedlich erzeugten Radikale an.

8. Konstitutionsbeweise der Produkte

Die Strukturen der gefundenen Verbindungen ergeben sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten in den nachstehenden Kapiteln und im Versuchsteil.

8.1. ^{1}H-NMR-, IR- und MS - Daten der Verbindungen 6

8.1.1. threo-1,2-Dimethoxy-2-alkyl-1-phenyläthan 6a



CR_3 = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, tert.-C_4H_9

Protonens. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
B	6,1(1H,d, J= 6 Hz)	6,08(1H,d, J= 6 Hz)	6,12(1H,d, J=7,5 Hz)	6,0(1H,d, J=7,5 Hz)
E	6,76(1H, J= 6Hz mehrere Banden	6,53(1H,d, J= 6 Hz)	6,53-7,14 (1H,m)	7,26(1H,d, J= 7,5 Hz)

Tabelle 7: Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6a
Angaben in τ (ppm, CCl_4)

Die Zuordnung von 6a zu threo basiert auf der Erfahrung, daß die Protonen B und E von threo im allgemeinen nach höherem Feld verschoben sind, als die erythro - 6

(vergleiche dazu Tabelle 7 mit Tabelle 8)[23]. Die chemischen Verschiebungen für B und E stimmen mit denen gemäß der Shoolery - Regeln[24] berechneten Werten überein.

8.1.2. erythro-1,2-Dimethoxy-2-alkyl-1-phenyläthan 6b

Protonens.	CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
B		5,98(1H,d J= 6 Hz)	5,97(1H,d, J= 6 Hz)	5,96(1H,d, J = 7 Hz)	5,82(1H,d, J= 4 Hz)
E		6,35-6,8 (1H,m)	6,45(1H,d, J = 6Hz)	7,05(1H,4 Banden mit J= 7 Hz u. J= 3 Hz)	7,28(1H,d, J= 4 Hz)

Tabelle 8: Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6b
Angaben in τ (ppm, CCl_4)

Die IR-Spektren der threo- und erythro 6 zeigen intensive Ätherbanden bei 1100/cm. Absorptionen bei 685,740,

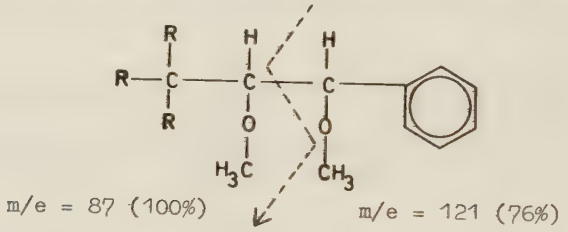
---

23) a) A.E. Opara und G. Read, J. chem. Soc.(London) 12, 1221 (1973)
b) R.A. Auerbach und C.A. Kingsburg, Tetrahedron 29, 1457-64 (1973)
c) F.G. Weber, G. Möschwitzer und E. Reimann, Tetrahedron 29, 2479-83 (1973)

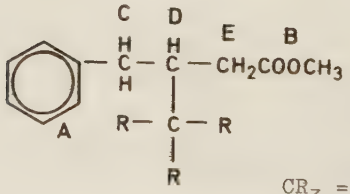
24) a) T. Clerc und E. Pretsch: Kernresonanzspektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1970, Seite 51
b) H. Günther: NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973, Seite 100

1490 und 1595/cm indizieren monosubstituierte Benzolderivate.

Das Massenspektrum von 6 (CR_3 = i-C_3H_7) zeigt kein Molekülion, sondern ausschließlich Fragmente, die auf den Bruch der benzylischen C-C-Bindung zurückzuführen sind:



8.2. ^{1}H-NMR-, IR- und MS-Daten der 3-Alkyl-4-phenylbutansäuremethylester 7



CR_3 = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, tert.-C_4H_9

Protonens. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
C	7,35-7,6 (2H,m)	7,3-7,5 (2H,m)	7,15-7,45 (2H,m)	7,1-7,6 (2H,m)
D + E	7,6-8,23 (3H,m)	7,7-8,0 (3H,m)	7,45-7,85 (3H,m)	7,7-8,0 (3H,m)

Tabelle 9: Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 7
Angaben in τ (ppm, CCl_4)

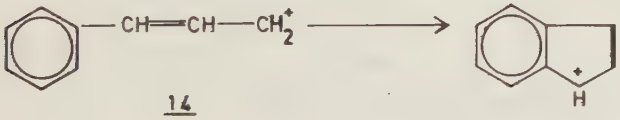
Die Protonensorten C, D und E geben als Multipletts nur durch ihre chemischen Verschiebungen, die mit denen gemäß der Shoolery-Regeln[24] errechneten übereinstimmen, Hinweise auf den Strukturaufbau von 7.

Der monosubstituierte Phenylring zeigt sich in den IR-Spektren von 7 in Banden bei 685,740, 1490 und 1595/cm. Die Estercarbonyl-bande erscheint bei 1735/cm.

Weitere Hinweise auf die Strukturen von 7 geben die Massenspektren, die an den Beispielen CR_3 = CH_3, C_2H_5 näher erläutert werden sollen: dieser Verbindungstyp zeigt deutliche Molekülionen M^+.

Die Methylestergruppe wird durch den charakteristischen Abbau M^+-31 und M^+-32 angezeigt[25].

Als Hauptbruchstücke treten McLafferty-Umlagerungsprodukte (M^+-74)[26] und Tropyliumionen[27] (MZ 91) auf. Zusätzlich beobachtet man Spitzen bei m/e = 117 und m/e = 115, die 14 zuzuordnen sind, das zum Indenylkation dehydriert wird.



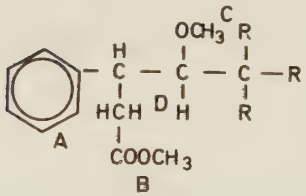
14

25) R. Ryhage und E. Stenhagen, Arkiv Kemi 13, 523 (1959)
26) R. Ryhage und E. Stenhagen in: Mass Spektrometry of Organic Ions, Ed. F.W. McLafferty, Academic Press, N. York 1963
27) S. Meyerson, J. chem. Phys. 42, 2181 (1965)

Fragment	CR_3	CH_3	C_2H_5
M^+		192 (6,5%)	206 (7,3%)
M^+-74		118 (100%)	132 (72,5%)
91		(82%)	(100%)
M^+-31		161 (14%)	175 (5,4%)
M^+-32		160 (16%)	174 (3,8%)
117		(50%)	(36%)
115		(8%)	(9%)

Tabelle 10: Massenspektren von 7 (CR_3 = CH_3) und 7 (CR_3 = C_2H_5)

8.3. ^{1}H-NMR-, IR- und MS - Daten der 4-Methoxy-4-alkyl-3-phenylbutansäuremethylester 9



CR_3 = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7
tert.-C_4H_9

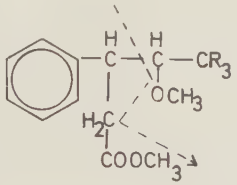
Die IR-Spektren zeigen die unter 8.2. genannten Banden, wobei zusätzliche Banden für die Alkoxygruppe bei 1250 und 1085/cm auftreten.

Protonens.	CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
C		6,72(3H,s)	4,58(3H, 6,73 2s)	6,69(3H,s)	6,48(3H, 6,6 2s)
D		6,4-7,7 (4H,m)	6,3-8,0 (4H,m)	6,3-7,8 (4H,m)	6,3-7,7 (4H,m)

Tabelle 11: Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 9
Angaben in τ (ppm, CCl_4)

Die Methoxyprotonen C erscheinen von R = CH_3 bis R = tert.-Butyl alternierend als Singuletts oder Dubletts. Die chemischen Verschiebungen der Protonen D, die mehrere sich überlagernde Multipletts bilden, unterscheiden sich nur wenig voneinander.

Die ß-Stellung der Methoxygruppe wird durch die Massenspektren bewiesen: 8 wird vorzugsweise unter Bildung des stabilsten Kations $CH_3O\overset{+}{C}HCR_3$ gespaltet gemäß[28]:



Weitere Fragmente stehen im Einklang mit der angenommenen Struktur, zeigen aber nur relativ kleine Intensitäten (< 25%).

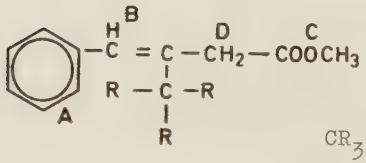
---

28) C. Djerassi und C. Fenselau, J. Amer. chem. Soc. 87, 5747 (1965)

Fragment	CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
M^+		-	236 (0,5%)	-	-
$R_3\overset{+}{C}CHOCH_3$		59(100%)	73(100%)	87(100%)	101(100%)

Tabelle 12: Massenspektren der Verbindungen 9

8.4. Strukturbeweise für die 3-Alkyl-4-phenylbut-3-en-säuremethylester 8



CR_3 = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, tert.-C_4H_9

Die Strukturzuordnung für 8 basiert auf den IR-Banden um 950/cm für die trisubstituierte C=C-Doppelbindung und den NMR-Signalen bei τ = 3,8 für die B-Protonen bzw. bei τ = 6,55 für die D-Protonen.

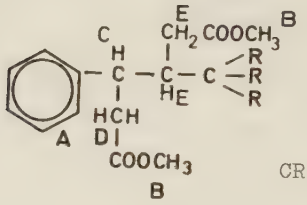
Protonens. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	$i\text{-}C_3H_7$	$tert.\text{-}C_4H_9$
B	3,75-3,92 (1H,3Banden J=6Hz)	3,75-3,9 (1H,3Banden J=5Hz)	3,8(1H,s)	3,8(1H,s)
D	6,55(2H,s)	6,55(2H,s)	6,52(2H,s)	6,52(2H,s)
IR (ν CO_2Me)	1735	1735	1735	1735
(ν Ar-R)	685,740 1490,1500 1595	685,740 1490,1500 1595	685,740 1490,1500 1595	685,740 1490,1500 1595
(ν)	950	952	954	955

Tabelle 13: ^{1}H-NMR-Daten und IR-Daten der Verbindungen 8
NMR-Angaben in τ (ppm, CCl_4)

Für einen zusätzlichen Strukturbeweis von 8 wurden jeweils 1 g der Rohprodukte mit einer Spatelspitze Palladium/Aktivkohle versetzt und nach dem Verdünnen mit 1 ml Methanol 12 h lang mit Wasserstoff hydriert.

Gaschromatographisch wurde in allen Fällen das völlige Verschwinden von 8 und ein entsprechendes Anwachsen von 7 angezeigt.

8.5. ^{1}H-NMR-, IR- und MS - Daten der 3-Alkyl-4-phenyl-hexandisäuredimethylester 10 a,b



CR_3 = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, tert.-C_4H_8, CF_3

Protonens.	CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9	CF_3
C		6,8-7,3 (1H,m)	6,6-7,1 (1H,m)	6,5-7,1 (1H,m)	6,4-7,1 (1H,m)	6,15-7,9 (6H,m)
D		7,3-7,55 (2H,m)	7,3-7,55 (2H,m)	7,3-7,6 (2H,m)	7,25-7,9 (5H,m)	
E		7,6-8,3 (3H,m)	7,6-8,3 (3H,m)	7,65-7,9 (2H,m) 7,95-8,85 (1H,m)		

Tabelle 14: Charakteristische ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 10
Angaben in τ (ppm, CCl_4)

Das C-Methinproton tritt im Bereich τ = 6,4 bis 7,1 als Multiplett auf. Die C-Methylenprotonen geben mehrere Signale im Bereich τ = 7,3-7,6. Sie erscheinen bei tieferem Feld, als die E-Methylen- und Methinprotonen, die sich zwischen τ = 7,6 und τ = 8,3 zu einem Multiplett überlagern.

Die Carbomethoxygruppe erscheint in allen IR-Spektren

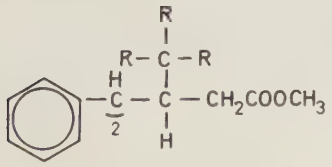
bei 1735/cm. Im Trifluormethylderivat zeigt die zusätzliche starke Absorption bei 1100 - 1350/cm die CF_3-Gruppe an.

10 zeigt im Massenspektrum das Molekülion und den für Methylester charakteristischen Abbau (M^+-31), während die Fragmente aus der McLafferty-Umlagerung (M^+-74) und die Abspaltung eines $\cdot CH_2COOCH_3$- Radikals für CR_3 = CF_3 nicht angezeigt werden. Hier läuft die Abspaltung von $COOCH_3$ bevorzugt ab:

Fragmente	CR_3	CH_3	CF_3
M^+		264 (4,8%)	318 (5%)
M^+-31		215 (2%)	287 (2,5%)
M^+-73		191 (37%)	145 (0,1%)
M^+-74		190 (35%)	144 (0,1%)
121		(100%)	(90%)
59		(22,6%)	(100%)

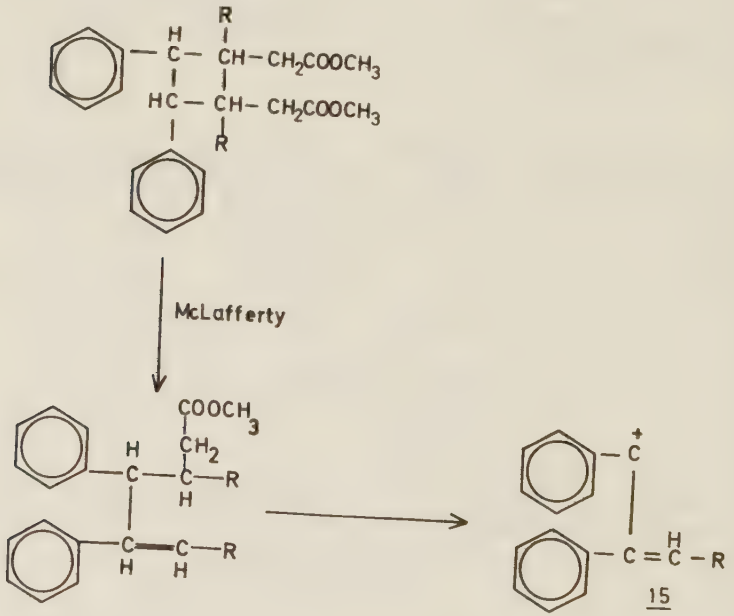
Tabelle 15: Massenspektroskopische Daten der Verbindungen 10
CR_3 = CH_3 und CR_3 = CF_3

8.6. Massenspektren der 3,6-Dialkyl-4,5-diphenyloktandisäuredimethylester 11



CR_3 = H, CH_3, CF_3, C_2H_5

Den entscheidenen Strukturbeweis von 11 liefern die Massenspektren. In der Hauptspaltungsreaktion entstehen die Fragmente $M^+/2$ (100%), welche die Kopf-Kopf-Verknüpfung der Styroladdukte beweisen[29]. Das Molekülion ist nur schwach sichtbar (< 1,5%). Spitzen bei m/e = 193,207 und 261 weisen auf das strukturbestätigende Bruchstück 15 hin:



Von besonderer Aussagekraft sind die Schlüsselbruchstücke im oberen Massenbereich, die aber intensitätsschwach sind (siehe Seite123bis125).

---

29) siehe Diplomarbeit R. Pistorius, Göttingen 1972

B BESTIMMUNG VON GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DURCH COMPUTER - SIMULIERTE ELEKTRODENPROZESSE

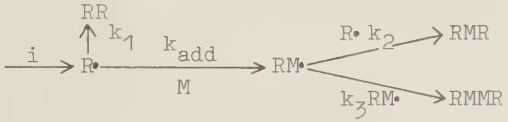
9. Problemstellung

Der Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren auf die radikalische Addition an Olefine läßt sich aus den relativen Additionskonstanten an unterschiedlich substituierte Doppelbindungen ermitteln.

Hierfür erschien die Regioselektivität der radikalischen Addition an 1,2-diaktivierte Olefine experimentell besonders einfach und am durchsichtigsten zu interpretieren.

Die experimentelle Realisierung scheiterte jedoch - nicht vorhersehbar - an der geringen Reaktivität 1,2-diaktivierter Olefine[30].

Ein weiterer Zugang zu k_{add} bietet das Produktverhältnis RR : RMR : RMMR, das nach Schema 3 durch die Stromdichte i, die Olefinkonzentration, k_1, k_2 und k_{add} bestimmt wird:



Schema 3: Reaktionsablauf anodisch erzeugter Radikale R• in Gegenwart von Olefinen M

---

30) siehe diese Arbeit, Seite 21

Die deutliche Abhängigkeit der Produktverteilung von der Stromdichte und Olefinkonzentration wurde bereits von D. Koch bei der anodischen Oxidation von Azid[31] in Gegenwart von Cyclohexen und von R. Pistorius[29] bei der Kolbe - Elektrolyse von Oxalsäuremonoäthylester in Gegenwart von Butadien beobachtet.

Die mathematisch exakte Lösung des komplexen Systems von Geschwindigkeitsgleichungen in Schema 3 ist nicht möglich, zumal die Reaktion zusätzlich heterogen abläuft.

Es wird deshalb versucht, den Reaktionsablauf mit Hilfe eines Computer digital zu simulieren.

10. Computermodell zur digitalen Simulierung der Addition anodisch erzeugter Radikale an Olefine

Bei der Kolbe - Elektrolyse entstehen die Radikale an der Elektrodenoberfläche. Sie diffundieren in die Lösungen und reagieren dabei gleichzeitig chemisch ab.

Ein Simulationsmodell von Feldberg[32] erlaubt die getrennte Betrachtung von Diffusion und chemischer Reaktion der Radikale durch die Zerlegung des Elektrolyten vor der Elektroden in N kleine Reaktionsschichten der Dicke Δd (ca. 70 - 150, je nach Größe der Diffusionskoeffizienten und der Geschwindigkeitskonstanten).

---

31) D. Koch, Diplomarbeit Göttingen 1971

32) S.W. Feldberg in: Bard, Vol II "Electroanalytical Chemistry" Marcel Dekker, Inc., New York 1969, Seite 199 - 296

Die Dicke dieser Schichten wird so gewählt, daß die Konzentrationsänderungen durch Diffusion und chemische Reaktion relativ klein sind und sich deshalb nur wenig beeinflussen. Die Elektrodenoberfläche ist wie im Experiment planar.

10.1. Beschreibung der verwendeten Computer - Einheiten

Zur Vereinfachung der Simulierung werden die Einheiten der in den Reaktionsgleichungen auftretenden Größen festgelegt.

$$\begin{aligned} &\text{Längeneinheit} && \Delta d = 1 \\ &\text{Zeiteinheit} && \Delta t = 1 \\ &\text{Mengeneinheit} && \Delta M = 1 \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die Einheiten zusammengesetzter Grössen:

$$\begin{aligned} &\text{Flächeneinheit} && \Delta A = (\Delta d)^2 = 1 \\ &\text{Volumeneinheit} && \Delta V = (\Delta d)^3 = 1 \\ &\text{Konzentrations-einheit} && [CC] = (\Delta M/\Delta V) \end{aligned}$$

Der Diffusionskoeffizient der J-ten Spezie wird mit DD(J) bezeichnet. Sie haben im Computermodell die Einheit $(\Delta d)^2/\Delta t$.

Das 1. Ficksche Gesetz in Computereinheiten lautet:

$$-\frac{\Delta M}{\Delta t} = D \cdot \Delta d^2 \cdot \frac{\Delta M}{\Delta d^3 \cdot \Delta d}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k (Liter/(Mol·sec)) werden mit RATE(I) bezeichnet. Ihre Einheiten

ergeben sich aus:

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\text{zu RATE(I)} = \Delta V/(\Delta M \Delta t)$$

Mit CC(L,M) wird die Konzentration der M-ten aktiven Spezie in den Volumenelementen angegeben, die den Abstand $L \cdot \Delta d$ von der Elektrodenoberfläche haben.

ERH1 gibt die Konzentrationserhöhung der elektrochemisch erzeugten Spezie an, die während der Zeit Δt im ersten Volumenelement direkt an der Elektrodenoberfläche durch den Strom i bewirkt wird. Man nimmt zunächst an, daß 1 Faraday Strom 1 Mol Radikale erzeugt.

Der Betrag von ERH1 ergibt sich aus dem Verhältnis der Ladungsmenge $I \cdot \Delta t$ und dem Volumen $A \cdot \Delta d$, die mit dem reziproken Wert des Faraday - Äquivalents ($\sim 10^5$ Cb) multipliziert werden:

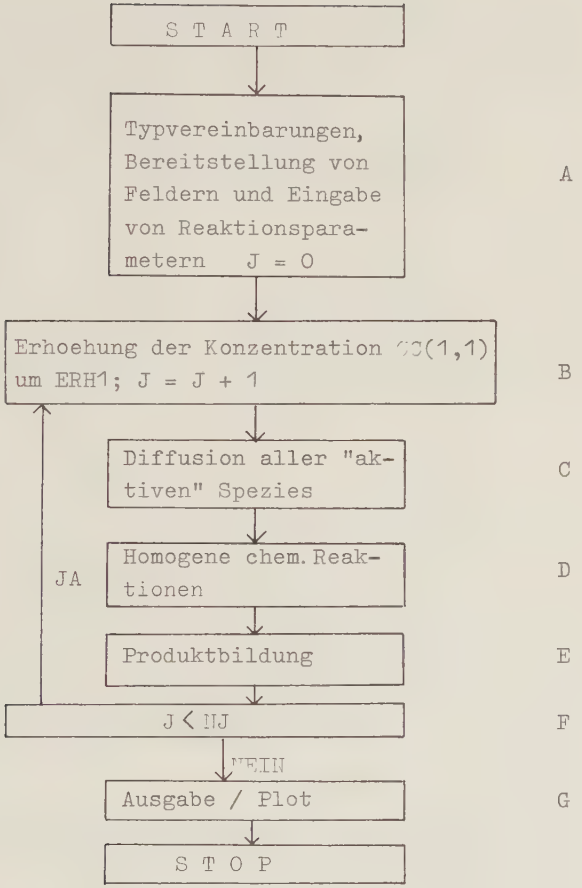
$$\text{ERH1} = \frac{I \cdot \Delta t}{F \Delta A \cdot \Delta d} \qquad \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right]$$

mit $i = \frac{I}{A}$ = Stromdichte (A/cm^2) erhält man:

$$\text{ERH1} = \frac{i \cdot \Delta t}{F \cdot \Delta d} \qquad \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}\right] \qquad (15)$$

10. 2. Flußdiagramm der Simulierung

An dem folgenden Flußdiagramm soll die logische Reihenfolge der einzelnen Programmschritte in der Simulierung erläutert werden.



Stufe A: Es wird geprüft, ob alle Konstanten bewertet und für alle Variablen Feld- bzw. Typverein-

barungen getroffen wurden[33].

Stufe B: Während der Zeit Δt (Erhöhung des Laufparameters J[34] um eins) bilden sich an der Elektrode aktive Teilchen, die die Konzentration im ersten Volumenelement um den Betrag ERH1 heraufsetzen: CC(1,1) = CC(1,1) + ERH1

Stufe C: Alle Radikale, die an der Elektrode erzeugt werden, diffundieren in die Lösung, während das Olefin, welches verbraucht wird, entgegengesetzt wandert. Die Konzentrationsänderung ergibt sich aus dem 1. Fickschen Gesetz:

$$\frac{\Delta(CC)\,\Delta V}{\Delta t} = -DD \times \frac{(CC(2)-CC(1))}{\Delta d} \times \Delta A \quad \left[\frac{\Delta M}{\Delta t}\right]$$

Das System kann so dimensioniert werden, daß $\Delta t = \Delta d = 1$ ist; daraus folgt: $\Delta A = 1$ und $\Delta V = 1$. Während der Zeit Δt vermindert sich also die Konzentration durch Diffusion im ersten Volumenelement um:

$$\Delta CC = -DD \times (CC(2)-CC(1))^{35}$$

---

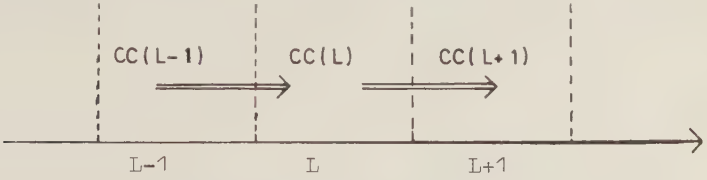
33)a) W.E. Spiess und F.G. Rheingans: Einführung in das Programmieren in FORTRAN, de Gruyter Lehrbuch, Berlin 1974

b) W.E. Spiess und G. Ehinger: Programmierübungen in FORTRAN. de Gruyter Lehrbuch, Berlin 1974

34) Ein Laufparameter ist eine ganzzahlige Zählvariable. Ihr wird am Beginn des Programms eine 0 zugewiesen.

35) Die folgenden Gleichungen werden ebenso ohne Einheiten angegeben, da sie für die Rechnung unwesentlich sind. Dementsprechend werden auch die Einheitsgrößen (Δt, Δd, ΔM usw.) fortgelassen.

Beim zweiten, wie bei allen anderen Volumenelementen, hängt die resultierende Konzentrationsänderung jedoch von den Konzentrationen der beiden angrenzenden Volumenelemente ab.



Die Konzentrationsabnahme $\triangle CC_1$ im Volumenelement L durch Diffusion in das Volumenelement L+1 während der Zeit $\triangle t$ beträgt:

$$\triangle CC_1 = DD \times (CC(L) - CC(L+1))$$

Der Konzentrationsanstieg im Volumenelement L durch Diffusion aus dem Volumenelement L-1 beträgt in der gleichen Zeit:

$$\triangle CC_2 = -DD \times (CC(L) - CC(L-1))$$

Die resultierende Konzentrationsänderung ergibt sich aus der Differenz von Zuwanderung und Abwanderung.

$$\triangle CC_L = \triangle CC_2 - \triangle CC_1$$

$$\triangle CC_L = DD \times (CC(L+1) - 2 \times CC(L) + CC(L-1))$$

Nach Gl.(16) werden die neuen Konzentrationen für alle Spezies M und Volumenelemente L berechnet:

$$CC(L,M) = CC(L,M)+DD(M)x(CC(L+1,M)-2xCC(L,M)+CC(L-1,M) \quad (16)$$

Stufe D: Zur gleichen Zeit, in der die Diffusion abläuft, (J = const) werden die durch chemische Reaktion verminderten Konzentrationen CC(L,M) für alle Kombinationen L und M berechnet. Für die Abnahme der Spezie 1 durch die chemische Reaktion 2. Ordnung gilt z.B.:

CC(L,1) = CC(L,1) - 2x RATE(K) x CC(L,1) xx 2 (17)

Stufe E: Die in jeder Zeiteinheit, d.h. jedem Zyklus (Parameterwert von J) gebildeten Produktmengen werden aufsummiert:

PROD(I) = PROD(I) + CC(L,1) xx 2 x RATE(K)

Um Rechenzeit zu sparen, addiert man aber nicht die Produkte CC(L,1) xx 2 x RATE(K) auf, sondern klammert den konstanten Faktor RATE(K) aus:

MULT(1) = MULT(1) + CC(L,1) xx 2

Die Multiplikation mit der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt erst nach beendeter Simulation:

PROD(I) = MULT(1) x RATE(K)

Es wurde sichergestellt, daß die Stufen B,C,D und E sich in beliebiger Reihenfolge anordnen lassen, ohne daß die Ergebnisse merklich verändert werden. Stufe D und E müssen aber benachbart sein.

Die größten Abweichungen werden beobachtet, wenn auf Stufe B Stufe E folgt, wodurch die Dimerisierung der primär erzeugten Spezie begünstigt wird. Die Abweichungen der berechneten Stromausbeuten liegen aber auch hier unter 0,5%.

Diese Kontrolle berechtigt zu der getrennten Behandlung von Diffusion und chemischer Reaktion.

Stufe F: Die Anweisung, NJ·Δt - lang zu simulieren, wird in einer "DO - Schleife" zusammengefaßt:

DO MZ J = 1, NJ[36)]

Stufe G: Falls der Verlauf der Konzentrationsprofile interessiert, können diese über den Drucker oder Plotter ausgegeben werden. Die Plotter - Programme sind aber maschinenspezifisch und müssen jeweils neu abgefaßt werden. Im Anhang sind die neu entwickelten Programme vollständig wiedergegeben (Programm A, B und C).

10.3. Wahl der Einheiten

Um das Modell möglichst anschaulich und durchsichtig zu halten, wurde davon abgesehen, durch relative Größen ein dimensionsloses System aufzubauen. Dadurch erleichtert sich die Eingabe der Konstanten und die Interpretation der errechneten Ergebnisse.

Um die Diffusion und chemische Reaktion getrennt behandeln zu können, müssen die Einheiten für Zeit, Länge und

---

36) MZ ist eine höchstens 4-stellige Anweisungsnummer, die vor der letzten auszuführenden Anweisung steht. Alle Anweisungen, die zwischen dem DO-Befehl und der dazugehörigen Anweisungsnummer stehen, werden somit NJ-mal nacheinander abgearbeitet, wobei eine solche Anweisung wiederum aus einer DO-Schleife bestehen kann (geschachteltes Programm).

Menge so stark verkleinert werden, daß diese beiden Vorgänge sich nur noch unmerklich gegeneinander beeinflussen. Werden die Einheiten aber zu klein gewählt, dann stellen sich die stationären Zustände nicht mehr rasch genug ein.

Die Verkleinerung der Einheiten Zeit und Länge kann nicht unabhängig voneinander vorgenommen werden, da die Einheiten der Diffusionskoeffizienten aus ihnen zusammengesetzt sind, und sonst eine Umrechnung der cgs-Einheiten der Diffusionskoeffizienten in die Computereinheiten nicht mehr anschaulich ist.

Nach R.D. Richtmeyer[37] läßt sich das Diffusionsproblem mit Hilfe der in Gleichung (16) durchgeführten Annäherung nur lösen, falls alle Diffusionskoeffizienten DD(J) kleiner als 0,45 (in Computergrößen) sind. Sonst oszillieren die Konzentrationsprofile, was unvernünftig ist.

In den zu untersuchenden Systemen treten Diffusionskoeffizienten der Größenordnung $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm^2/sec auf.

Daraus erhält man folgende Umrechnungsgleichung:

$$10^{-4} \cdot \left[\frac{cm^2}{sec}\right] = 1 \cdot \left[\frac{\Delta d^2}{\Delta t}\right]$$

reale Einheiten — Computereinheiten

Mit den Beziehungen: $1\ cm = 10^{y}\ \Delta d$

$1\ sec = 10^{x}\ \Delta t$

---

37) R.D. Richtmeyer, Difference Methods for Initial Value Problems, Wiley (Interscience), New York, 1957

erhalten wir:

$$10^{-4} \left[\frac{cm^2}{sec}\right] = 10^{-4} \cdot \frac{10^{2y}}{10^{x}} \left[\frac{(\Delta d)^2}{\Delta t}\right] = 1 \left[\frac{(\Delta d)^2}{\Delta t}\right]$$

$$10^{-4} \quad 10^{(2y-x)} = 10^{0}$$

$$x = 2y - 4$$

Wertetabelle:

y	3	4	5	6	7	8
x	2	4	6	8	10	12

Die Wahl eines dieser Wertepaare wird durch die Geschwindigkeitskonstante der schnellsten Reaktion bestimmt.

Die Kombination x = 8 mit y = 6 entsprechend $\Delta d = 10^{-6}$ cm und $\Delta t = 10^{-8}$ sec erweist sich als die geeigneste, wie die folgenden Überlegungen zeigen.

Durch die Dimensionierung erhält ERH1 einen festen Wert:

$$ERH1 = \frac{i \cdot \Delta t}{F \cdot \Delta d} \left[\frac{Mol}{cm^3}\right] \qquad (18)$$

mit $i = 1\ A/cm^2$ und mit $F = 10^5$ Asec erhält man:

$$ERH1 = \frac{10^{-5} \cdot 10^{-8}}{10^{-6}} \left[\frac{Mol}{cm^3}\right]$$

$$ERH1 = 10^{-7} \left[\frac{Mol}{cm^3}\right] = 10^{-4} \left[\frac{Mol}{Liter}\right]$$

genauer Wert von F: 96500 Asec

$$\Rightarrow ERH1 = 1{,}038\ 10^{-4} \left[\frac{Mol}{Liter}\right]$$

Für eine Stromdichte von 1 Ampère/cm^2 erhält also ERH1 einen Wert von 10^{-4} Mol/Liter, wenn die Schichtdicke

$$\Delta d = 10^{-6} \text{ cm}$$

und die Zeit

$$\Delta t = 10^{-8} \text{ sec} \qquad \text{beträgt.}$$

Für eine Stromdichte von 100 mA/cm^2 ist ERH1 hier gleich 10^{-5} Mol/Liter.

Zur Simulierung muß der oben in realen Einheiten angegebene Wert für ERH1 noch in Computereinheiten umgeformt werden:

Da $\Delta d = 10^{-6}$ cm gesetzt wurde, entspricht einem Liter:

$$1 \text{ Liter} = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^{21} \Delta V$$

Durch die Wahl der geeigneten Einheit für ΔM:

$$\Delta M = 10^{-21} \text{ Mol}$$

bleibt der Betrag für ERH1 für beide Einheiten gleichgroß:

$$\text{ERH1} = 10^{-4} \cdot \left[\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right] = 10^{-4} \cdot \frac{10^{21}\left[\Delta M\right]}{10^{21}\left[\Delta V\right]}$$

reale Einheiten Computereinheiten

$$\text{ERH1} = 10^{-4} \left[\frac{\Delta M}{\Delta V}\right]$$

Einer Stromdichte von z.B. 10 mA/cm^2 entspricht also einem ERH1 von 10^{-6} $[\Delta M/\Delta V]$.

Alle Geschwindigkeitskonstanten (zweiter Ordnung) des Modells sind gemäß der Gleichung

$$\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol}\cdot\text{sec}}\right] = \frac{10^{21}}{10^{21}\cdot 10^{8}} \left[\frac{\Delta V}{\Delta M\,\Delta t}\right]$$

$$\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol}\cdot\text{sec}}\right] \quad 10^{-8} \left[\frac{\Delta V}{\Delta M\,\Delta t}\right]$$

um den Faktor 10^8 kleiner als im realen System.

Warum gerade das Wertepaar (x,y) = (8,6) gewählt wurde, erfährt man durch Einsetzen des Wertepaares (x,y) = (6,5) in die obige Formel (18) (Seite 45). Bei einer Stromdichte von 1 A/cm^2 erhält man so:

$$\text{ERH1} = 10^{-3} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}\right]$$

Wir verkleinern wie oben wieder die Einheiten, d.h. formen die realen Größen wieder in Computergrößen um:

$$1 \text{ Liter} = 10^{18}\ \Delta V$$

und $$\Delta M = 10^{-18} \text{ Mol}$$

$$\text{ERH1} = 10^{-3} \left[\Delta M/\Delta V\right]$$

Bei den untersuchten Reaktionen treten reale Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^9 Liter/(Mol·sec) auf, d.h. in Computereinheiten:

$$\left[\frac{\Delta V}{\Delta M\,\Delta t}\right]$$

Dadurch entstehen bei der Simulierung im ersten Volumen-

element in der Zeit Δt (J = 1) ΔM aktive Teilchen, die gleichzeitig nach:

$$A + A \xrightarrow{\text{RATE}} A\text{-}A$$

abreagieren. Das Geschwindigkeitsgesetz für die obige Reaktion heißt in Computereinheiten:

$$\frac{\Delta A}{\Delta t \cdot \Delta V} = 2 \times \text{RATE} \cdot [A] \cdot [A] \qquad (19)$$

Mit $[A] = 10^{-3} \Delta M$ und $\text{RATE} = 10^{3} [\Delta V/(\Delta M \, \Delta t)]$ reagieren nach Gl.(19) in der Zeit $\Delta t = 1$ folgende Mengen an A ab.

$$\Delta A = 2 \cdot 10^{3} \cdot (10^{-3})^{2} \, \Delta M$$

$$\Delta A = 2 \cdot 10^{-3} \, \Delta M$$

Da aber während der Zeit Δt nur $10^{-3} \Delta M$ entstanden sind (siehe obigen Wert von ERH1), ist das Wertepaar (x,y) = (6,5) ungeeignet.

Für (x,y) = (8,6) entstehen pro Zeiteinheit Δt 10^{-4} ΔM Radikale.

Die Geschwindigkeitskonstanten der radikalischen Dimerisierung (10^{9} [Liter/(Mol·sec)] haben in Computereinheiten hier den Wert:

$$\text{RATE} = 10 \left[\frac{\Delta V}{\Delta M \, \Delta t} \right]$$

Nach Gleichung (19) reagieren pro Zeiteinheit $\Delta t = 1$ von $10^{-4} \Delta M$:

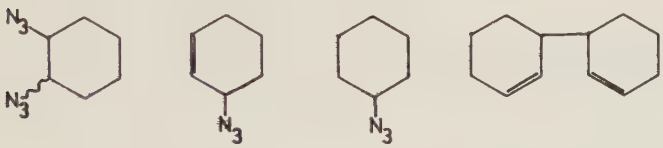
$$\Delta A = 2 \cdot (10^{-4})^{2} \cdot 10^{1} \, \Delta M$$

$$\Delta A = 2 \cdot 10^{-7} \, \Delta M$$

ab, so daß sich das Diffusions-Kinetik Gleichgewicht ungestört einstellen kann.

11. Simulation der anodischen Addition des Azids an Cyclodexen[38)]

Die anodische Addition von N_3^- an Cyclohexen lieferte die Produkte 16 bis 19.



16 17 18 19

Die relativen Produktverhältnisse und die Gesamtstromausbeuten ändern sich mit der Stromdichte und der Olefinkonzentration, wie es die beiden nachstehenden Tabellen zeigen.

Produkte	Elektrolyse Nr.[a)]	I	II	III	IV
	$i_{exp.}$ (mA/cm^2)	5	25	50	100
	i_{eff} (mA/cm^2) (abgeschätzt)	4,5	22,5	45	95
		Stromausbeuten in %			
PROD(2) 16		4,9	6,2	6,85	6,15
PROD(4) 17		7,2	9,3	9,0	8,6
PROD(5) 19		5,1	2,6	1,7	1,3
PROD(7) 18		28,8	19,5	12,9	6,5

a) Olefinkonzentration: 2,7 molar; Na N_3-Konz.: 0,95 molar; T= 40°C; 0,1F Strom - mittlere Olefinkonzentration im Abstand 10^{-4} cm von der Elektrodenoberfläche: 2,55 molar

Tabelle 16: Stromausbeuten von 16 bis 19 in Abhängigkeit von der Stromdichte

Produkte	Elektrolyse Nr.	V	VI	III	VII
	Olefinkonz. in Mol/Liter	0,3[a]	1,3	2,7	3,7[b]
	mittlere Olefinkonz.[c]	0,19	1,19	2,55	3,67
		Stromausbeuten in %			
PROD(2) 16		6,25	10,1	6,85	7,1
PROD(4) 17		6,4	10,1	9,0	10,4
PROD(5) 19		0,1	1,3	1,7	3,0
PROD(7) 18		2,7	7,8	12,9	14,4

a) $i = 50\ mA/cm^2$; NaN_3-Konz.: 0,95 molar; $T = 40^oC$
b) $T = 45^oC$; 0,1 F Strom, effektive Stromdichte: $45\ mA/cm^2$ (abgeschätzt)
c) im Abstand 10^{-4} cm von der Elektrode

Tabelle 17: Stromausbeuten von 16 bis 19 in Abhängigkeit von der Olefinkonzentration

Mit Hilfe des oben erläuterten Modells sollte versucht werden, die experimentellen Produktverhältnisse und Ausbeuten zu simulieren.

---

38) Die experimentellen Ergebnisse wurden aus der Diplomarbeit von D. Koch übernommen, Göttingen 1971. Die cis- und trans- Diazide werden hier zu PROD(2) zusammengefaßt und alle Angaben in Molprozent umgerechnet, d.h. pro Mol Strom entstehen nach dieser Definition immer 50-Molprozent PROD(1) - PROD(6); diese Umrechnung erscheint zweckmäßig, da zur Bildung von PROD(7) kein Strom verbraucht wird und sich andernfalls Ausbeuten über 100% ergeben würden.

Bei der Elektrolyse von Azid in Gegenwart von Cyclohexen sind prinzipiell folgende Einzelreaktionen zu diskutieren:

A) Radikalbildender Prozeß (Elektrolyse):

$$N_3^- \xrightarrow{-e} N_3$$

B) Übertragung der Radikaleigenschaft durch:

a) Addition der intermediären Radikale an Doppelbindungen ≡ Ad

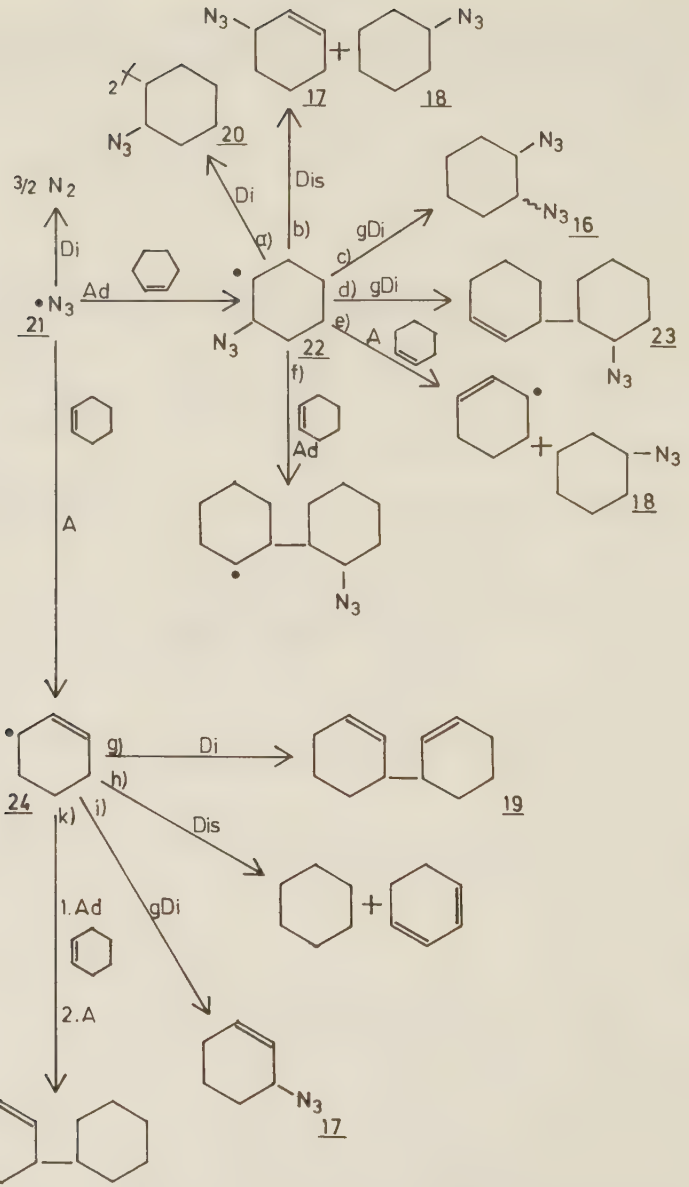
b) Wasserstoff - Abstraktion durch intermediäre Radikale ≡ A

C) Reaktionen unter Verlust der Radikaleigenschaft

a) Dimerisierung ≡ Di

b) gemischte Dimerisierung ≡ gDi

c) Disproportionierung ≡ Dis



Schema 4: Prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten der Azid-Radikale in Gegenwart von Cyclohexen (Erklärung der Abkürzungen auf Seite 51)

Das anodisch erzeugte Azid - Radikal $\cdot N_3$ reagiert auf drei Wegen ab: entweder es dimerisiert und zerfällt dabei zu Stickstoff, es reagiert mit dem Cyclohexen unter Addition zu 22 oder unter Wasserstoffabstraktion zum Allylradikal 24. Die Rekombination von $\cdot N_3$, 22 und 24, gibt 16 bis 20 und 23. Für 17 und 18 sind jeweils zwei Bildungswege denkbar: entweder sie entstehen durch Disproportionierung von 22 und/oder 18 wird aus 22 durch Abstraktion von allylischem Wasserstoff erzeugt, 17 entsteht bei der gemischten Dimerisierung von 24 mit dem Azidradikal. Von den prinzipiell möglichen Produkten konnten nur 16 - 19 präparativ isoliert und quantitativ bestimmt werden.

Einige dieser Reaktionswege können aufgrund der präparativen Befunde und plausibler Annahmen vernachlässigt werden, die Wege b), f) und k): Falls 17 und 18 im wesentlichen durch Disproportionierung von 22 entständen, sollten sie immer ungefähr im Verhältnis 1:1 auftreten. Aufgrund der präparativen Befunde (siehe Tabelle 16 und 17, Seite 49 und 50) schwankt dieses Verhältnis zwischen 0,25 und 3, weshalb Weg b) höchstens eine untergeordnete Bedeutung hat.

Reaktion f) dürfte aus sterischen Gründen nur sehr langsam ablaufen[39].

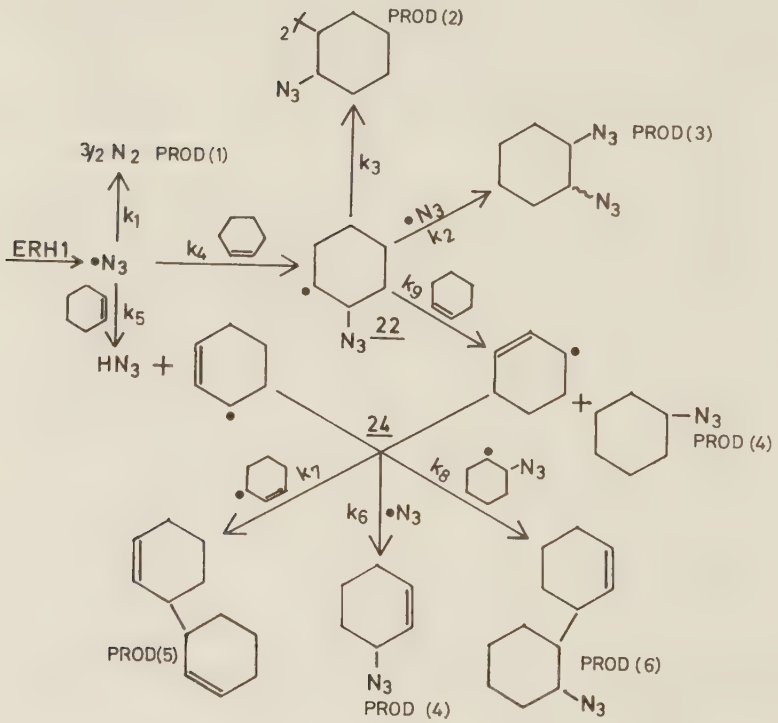
Das nach Weg k) entstehende 2-Cyclohexenylcyclohexan hätte sich neben dem 2,2'-Dicyclohexenyl gaschromato-

---

39) a) siehe dazu Seite 21 dieser Arbeit
b) W.A. Pryor, Free Radicals, McGraw Hill Book Company, New York 1966, Seite 223

graphisch nachweisen lassen müssen.

Damit vereinfacht sich Schema 4 zu Schema 5:



Schema 5: Vereinfachtes Reaktionsschema für die anodische Addition von Azid an Cyclohexen

Ein entsprechender Reaktionsablauf wurde für die Addition von Carboäthoxyradikalen an Cyclohexen vorgeschlagen[40].

12. Ermittlung der einzugebenen Konstanten

Produktbildende Spezies sind nach Schema 5: Cyclohexen, das Azidradikal und die Radikale 22 und 24. Ihre Diffusionskoeffizienten werden für die Simulierung benötigt, ebenso die Geschwindigkeitskonstanten aller radikalischen Dimerisierungen. Außerdem müssen noch die effektiven Stromdichten (12.4.) und die Olefinkonzentrationen (12.3.) in der Reaktionsschicht abgeschätzt werden.

12.1. Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten der Radikale R• werden denen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe RH gleichgesetzt. Diese Annahme gilt nur eingeschränkt, da die Diffusionskoeffizienten der Alkylradikale nach Messungen von Burkhart, Boynton und Merrill[41] z.T. um den Faktor drei kleiner sind, als die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Wie aber später gezeigt werden kann (siehe 13. Seite 85), geht der Fehler nur zu höchstens 40% in die erhaltenen Ergebnisse ein.

---

40) C. Pac und S. Tsutsumi, Bull. chem. Soc. Japan, 39, 1926-31 (1966)

41) R.D. Burkhart, R.F. Boynton und J.C. Merrill, J. Amer. chem. Soc. 93, 5013 (1971)

Deshalb genügt in dem vorliegenden Fall eine von Wilken und Cheng [42a] angegebene Abschätzungsformel (Fehler für RH: ca. ± 10%).

$$D_{12} = KT/\eta \cdot V_1^{1/3} \quad \text{mit } K = 8{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot \left(1 + 3\,\frac{V_2}{V_1}\right)^{2/3} \qquad (20)$$

D_{12} = Diffusionskoeffizient der Spezie 1 in dem Lösungsmittel 2

V_1 = molales Volumen des gelösten Stoffes in cm^3/gMol

V_2 = molales Volumen des Lösungsmittels in cm^3/gMol

η = Viskosität des Lösungsgemisches in Centipoise

Die molalen Volumina von $C_xH_yO_zN_u$ werden hierzu mit der empirischen Formel (21) ermittelt [42b].

$$V = x\Sigma C + y\Sigma H + z\Sigma O + u\Sigma N \qquad (21)$$

Der Betrag von C, H, O und N und Doppelbindung wird mit 7 cm^3/gMol, der eines 6-Ringgerüstes mit -7 cm^3/gMol angesetzt.

Methanol hat z.B. bei 65°C ein experimentell bestimmtes Molvolumen von V = 42,5 cm^3/gMol, nach Gl.(21) erhält man V = 42 cm^3/gMol; Cyclohexen: V = 18 · 7 -7 = 119 (gemessen V = 117) cm^3/gMol; Benzol: V = 12 · 7 -7 + 3·7 = 98 (gemessen V = 96,5) cm^3/gMol.

---

42) a) Reid und Sherwood: The Properties of Liquid and Gases, McGraw-Hill Chemical Engeneering Series, New York 1958, Seite 149

b) Seite 87 und 88, für sehr kleine Moleküle gilt die Abschätzungsformel nicht mehr.

Die Viskosität des Lösungsgemisches läßt sich nach Gl. (22) abschätzen.

$$\eta = f_a \cdot \eta_a + f_b \cdot \eta_b \qquad 42c) \qquad (22)$$

f = Volumenbruch

Die nach den Formeln (20) - (22) berechneten Diffusionskoeffizienten werden in die Computerprogramme eingesetzt (siehe 12.5., Seite 63).

12.2. Radikaldimerisierungsgeschwindigkeitskonstanten

Radikale - soweit sie nicht besonders stabilisiert sind - rekombinieren diffusionskontrolliert[43]. D.h. die Rekombinationsgeschwindigkeit ist weitgehend unabhängig von

---

42) c) Seite 441 ff
Sehr gute Ergebnisse erhält man mit der Formel:

$$\eta = f_a \cdot x_a \cdot \eta_a + f_b \cdot x_b \cdot \eta_b + 2(x_a \cdot x_b \cdot f_a \cdot f_b)^{1/2} \cdot \eta_{12}$$

f = Volumenbruch
x = Molenbruch

Hierzu muß aber mindestens einmal die Viskosität η_{12} eines Gemisches gemessen werden, um η_{12} zu bestimmen. Alle Viskositäten gelten hier natürlich nur für eine Temperatur. Die Abweichungen der letzten Formelwerte sind auch bei relativ großen Polaritätsunterschieden kleiner als 7%.

Die Zusammensetzung der einzelnen Elektrolysate schwankte sehr stark, deshalb wurde für eine grobe Betrachtung zunächst die erste Formel angewendet, zumal keine Viskositäten gemessen wurden.

43) Siehe Zitat 2), Seite 42

der Natur der Radikale. Sie hängt im wesentlichen von der Viskosität des verwendeten Lösungsmittels ab.

Falls jeder Zusammenstoß zweier Radikale zur Reaktion führt, sollten sich die Geschwindigkeitskonstanten k_{diff} nach der Gl.(23) von Smoluchowski[44] berechnen lassen.

$$k_{diff} = 4 \cdot r_{AB} \cdot D_{AB} \cdot \pi \qquad \left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}}\right] \qquad (23)$$

r_{AB} ist der maximale Abstand, aus dem heraus eine Reaktion noch erfolgt. D_{AB} ist die Summe der Diffusionskoeffizienten der beiden Teilchen A und B.

Die Diffusionskoeffizienten können wir mit der Formel[45]:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot N_L} \qquad (24)$$

abschätzen. Einsetzen von Gleichung (24) in Gl.(23) nach der Umrechnung in molare Größen ergibt mit der Annahme: $r_{AB} = r_A + r_B$ Gl.(25).

$$k_{diff} = \frac{4\pi (r_A + r_B) \cdot (D_A + D_B) \cdot N_L}{1000}$$

$$= \frac{2 \cdot RT \cdot (r_A + r_B)}{3 \cdot 1000 \cdot \eta} \cdot \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right)$$

$$= \frac{2 \cdot RT}{3000} \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A}\right) \cdot \frac{1}{\eta} \qquad (25)$$

---

44) a) M.V. Smoluchowski, Z. Phys. Chem., 92, 129 (1917)
b) R.M. Noyes, "Progress in Reaction Kinetics, ed.G. Porter, Pergamon Press London 1961

45) Auch die Annäherungsformel von Wilken und Cheng basiert auf dieser Beziehung (siehe Seite 56).

Rekombinieren zwei gleiche Radikale, so vereinfacht sich Gl.(25) zu Gl.(26), da $r_A = r_B$ gesetzt werden kann.

$$k_{diff} = \frac{8 \cdot RT}{3 \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{\eta} \qquad (26)$$

Für T = 0°C erhalten wir nach Gl.(26) die in Tabelle 18 zusammengefaßten Radikalkombinationsgeschwindigkeiten:

Lösungsmittel	Centipoise bei 0°C	$k_{diff} \cdot 10^{-10}$ [Liter / Mol·sec]
Methanol	0,8	0,76
Benzol	0,9	0,67
Cyclohexen	1,4	0,43
H_2O	1,8	0,335

Tabelle 18: Diffusionskontrollierte Rekombinationsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität

Kuppeln Radikale mit unterschiedlichen Durchmessern, so müssen diese abgeschätzt werden (siehe Gl.(25), Seite 58). Für annähernd kugelförmige Moleküle gilt:

$$r = \frac{\sqrt[3]{V}}{2} \qquad (27)$$

V = Molvolumen

Die experimentell bestimmten Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_{diff} sind jedoch 4 - 5-mal kleiner, als die nach Gl.(26) berechneten Werte. Die Ursachen dieser Abweichung sind noch unklar[43]. Ein denkbarer Grund wäre, daß nicht jeder Stoß zur Kombination führt, da nach W.A. Pryor[46] nicht alle Kombinationen aktivie-

---

46) siehe Zitat 39b), Seite 314

rungslos verlaufen.

Bei der Bewertung von k_{diff} wurden deshalb folgende vereinfachende Annahmen gemacht.

1) Die Wechselwirkung des Radikals R• mit dem Solvens wird ausgeschlossen. Sein Diffusionskoeffizient wird dem von RH gleichgesetzt.

2) Die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten werden nach Gl.(25) berechnet und sind deshalb hier nur abhängig von der Viskosität des Solvens.

3) Als Bezugspunkt für k_{diff} wird die Rekombinationskonstante von Cyclohexylradikalen gewählt, die bei 25°C in Cyclohexen ($\eta = 0{,}9$) gemessen wurde:

$$k_{diff} = 1{,}325 \cdot 10^9 \quad \left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}\right] \quad \pm 40\%^{41)}$$

Damit wird in Gleichung (25) ein Korrekturfaktor: $\alpha = 0{,}18$ eingeführt.

$$k_{diff} = \alpha \cdot \frac{2 \cdot RT}{3 \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right) \qquad (28)$$

Bei der Computersimulation (siehe 13., Seite 85) zeigt sich, daß Fehler, mit denen die k_{diff}-Werte behaftet sind, nur zu ca. 40% in die zu ermittelnden Additionskonstanten eingehen.

12.3. Olefinkonzentrationen

Während der Elektrolyse verarmt die Lösung stetig an Olefin. Dabei fallen die relativen Konzentrationsänderungen um so stärker ins Gewicht, je kleiner die anfangs eingesetzten Olefinkonzentrationen sind und je größer der Umsatz ist. Bei der digitalen Simulierung wird zweckmäßigerweise mit konstanten mittleren Olefinkonzentrationen gerechnet. Diese Annahme entspricht der Realität um so mehr, je kleiner die Umsätze und je größer die eingesetzten Konzentrationen sind.

Um die Olefinkonzentration an der Elektrodenoberfläche abzuschätzen, muß man die Diffusionsschichtdicke kennen. Dies ist nur in grober Näherung möglich, da die verschiedenen Größen, die sie bestimmen - z.B. Gasblasenbildung, Hydrodynamik der Elektrolytströmung - in produktliefernden Elektrolysen nur schwer zugänglich sind. Die Schichtdicke wird in dieser Arbeit mit $\delta = 10^{-3}$ cm angenommen. Dieser Wert wurde von G.W. Castellan[47] für eine gut gerührte Lösung angegeben.

Bei Olefinkonzentrationen größer als 1,5-molar, wirkt sich eine falsche Abschätzung von δ nicht nennenswert aus, solange die Viskositäten kleiner als 1,0 Centipoise sind, und die Stromdichten unter 0,5 A/cm^2 liegen - letztere wurden in dieser Arbeit nicht überschritten. Eine um den Faktor 10 falsch abgeschätzte Schichtdicke δ bewirkt dann maximal einen Fehler von $\pm$ 4% der Olefinkonzentration an der Elektrodenoberfläche.

---

47) G.W. Castellan, Physical Chemistry, Sec. Edition, London 1971, Addison-Wesley-Publishing Company, Seite 792

Mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes wird im Programm vor der Rechnung das Konzentrationsprofil des Olefins in der Nähe der Elektrodenoberfläche approximiert.

Damit sich das endgültige Konzentrationsprofil einstellt, läßt man vor Beginn der eigentlich simulierten Elektrolyse für die Zeit 2000 Δt anodisch Radikale entstehen und gemäß Schema 5 (Seite 54) mit dem Olefin reagieren. Dabei stellen sich auch die Konzentrationen der übrigen aktiven Teilchen ein.

12.4. Bestimmung von ERH1

Bei der Simulation wird eine Stromdichte eingesetzt (ERH1 = effektive Stromdichte), die zu 100% zur Erzeugung der Produkte PROD(1) - PROD(7) (siehe Schema 5) verwendet wird.

Die effektive Stromdichte i_{eff} ergibt sich gemäß Gl.(29) aus der experimentellen Stromdichte i_{exp} und der Gesamtstromausbeute (GA):

$$i_{eff} = i_{exp} \cdot \frac{GA(\%)}{100\%}^{48)} \qquad (29)$$

---

48) Es zeigt sich, daß diese Korrekturen bei sehr kleinen Stromdichten ($< 1{,}5$ mA/cm^2) am stärksten ins Gewicht fallen. Auch die Anordnung der Elektroden (kleiner Abstand gegenüber größeren Flächen) hat einen Einfluß auf i_{eff}, da, wie bei Kolbe-Elektrolysen beobachtet werden konnte, das elektrische Feld auch auf die Rückseite der Elektroden übergreift. Für exakte Messungen sollten die Elektroden daher nur mit der Vorderseite im Kontakt mit dem Elektrolyten stehen. Eine geteilte Zelle dürfte dabei helfen, die blinden Stromdichteanteile durch dispergierten Wasserstoff herabzusetzen. Als wirksamste Methode zur Unterdrückung dieses Effektes dürfte sich bei Anodenprozessen eine Quecksilberkathode erweisen.

17.5. Computer - simulierte anodische Addition von D_3^- an Cyclohexen bei unterschiedlichen Stromdichten und Olefinkonzentrationen

Es wurde nun versucht, die in den Tabellen 16 und 17 angegebenen Produktverhältnisse unter Annahme des in Schema 5 dargestellten Reaktionsmechanismusses zu simulieren.

Dazu wurden im Programm A (siehe Anhang) die Additionskonstante k_4 und die Abstraktionskonstanten k_5 und k_9 solange geändert, bis die Abweichungen der errechneten Stromausbeuten von den experimentellen am geringsten waren.

Für das nicht isolierte PROD(3) wurde eine Ausbeute von 0,9% angenommen[49].

So wurden 7-mal unabhängig voneinander die Geschwindigkeitskonstanten k_4, k_5 und k_9 bestimmt, die anfangs mit

$$k_4 = 3{,}2 \cdot 10^4 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

$$k_5 = 4{,}5 \cdot 10^3 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

$$k_9 = 3{,}7 \cdot 10^4 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

angenommen wurden.

---

49) PROD(3) muß bei der Optimierung berücksichtigt werden, da das Verhältnis PROD(2) : PROD(3) sich bei der Simulierung sonst in manchen Fällen umdreht und trotzdem eine gute Lösung vorgetäuscht wird, da dann der Fehler von PROD(3) in FQ nicht sichtbar ist.

Die Viskosität bei 40°C beträgt

von Cyclohexen: $\eta = 7{,}04\ 10^{-3}$ Poise

von Eisessig : $\eta = 9{,}1\ 10^{-3}$ Poise

Bei einer mittleren Zusammensetzung von Cyclohexen : Eisessig wie 1: 2 errechnet sich nach Gl.(22) eine effektive Viskosität von $\eta = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$ Poise.

Die Molvolumina für Azid, Cyclohexen und Cyclohexylazid werden nach Gl.(21) berechnet:

$$V_{Azid} = 38\ cm^3/(gMol)$$

$$V_{Cyclohexen} = 112\ cm^3/(gMol)$$

$$V_{Cyclohexylazid} = 140\ cm^3/(gMol)$$

Mit diesen Werten erhalten wir nach Gl.(20) und Gl.(25) folgende Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_1 = k_3 = k_7 = 1{,}42 \cdot 10^9 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

$$k_{12} = 1{,}40 \cdot 10^9 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

$$k_6 = 1{,}46 \cdot 10^9 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

$$k_8 = 1{,}42 \cdot 10^9 \quad \text{Liter/(Mol·sec)}$$

$$D_{\underline{22}} = 1{,}15 \cdot 10^{-5} \quad cm^2/sec$$

$$D_{\underline{24}} = 1{,}36 \cdot 10^{-5} \quad cm^2/sec$$

$$D_{\underline{21}} = 3{,}88 \cdot 10^{-5} \quad cm^2/sec$$

Die Rechenzeit wurde auf 7 Minuten begrenzt. In manchen Fällen sind die Angleichungen noch nicht vollständig, so daß hohe Fehlerquadrate entstanden.

Tabelle 19 faßt die so errechneten Geschwindigkeitskonstanten zusammen.

Elektrolysen	Geschwindigkeitskonstanten $\cdot 10^{-4}$ Liter/(Mol·sec) k_4	k_5	k_9	FQ $[\%]^2$ Fehlerquadrate
I	3,46	0,46	2,71	31,2
II	2,72	0,468	3,46	10,9
III	2,21	0,168	2,11	15,1
IV	2,86	0,63	3,80	9,6
V	16,0	0,38	19,0	17,5
VI	5,76	0,281	3,05	19,7
VII	2,55	1,08	2,44	14,3
II_1 a)	4,98	0,489	5,85	16,4
II_2 b)	2,82	0,46	2,40	20,6

a) Diffusion der Radikale um den Faktor 5 herabgesetzt

b) Kombinationskonstanten der Radikale um 40% herabgesetzt.

Tabelle 19: Errechnete Geschwindigkeitskonstanten k_4, k_5 und k_9 aus den experimentellen Ergebnissen der Elektrolysen I bis VII

k_4, k_5 und k_9 iterieren stets zu den gleichen Endwerten mit minimalen Fehlerquadraten, auch wenn die Anfangswerte um den Faktor 10 von den optimalen Endwerten abweichen. Die Änderung von k_4 beeinflußt das Fehlerquadrat am stärksten. k_4 läßt sich dadurch am genauesten bestimmen.

Die Mittelwerte von k_4, k_5 und k_9 der Elektrolysen I bis IV ((2,81; 0,432 und 3,02)$\cdot 10^4$ Liter/(Mol$\cdot$sec)) wurden in das Simulierungsprogramm B (siehe Anhang) eingegeben und die theoretischen Stromausbeuten berechnet. Die Ergebnisse (Computer - Zeichnungen) sind auf Seite 129 bis Seite 136 wiedergegeben. Theoretische und experimentelle Ausbeuten werden in Abbildung 1 und 2 miteinander verglichen. Hier wird der parallele Gang der Werte besonders deutlich.

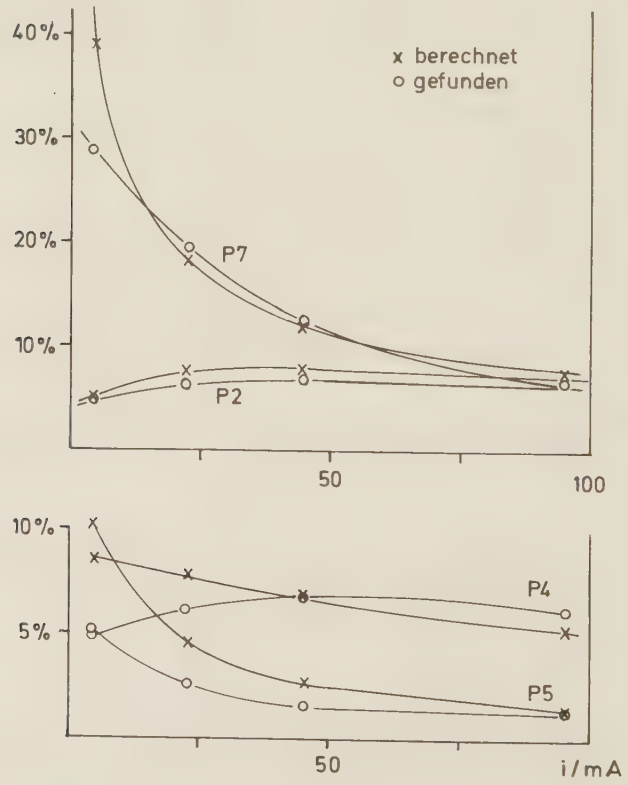
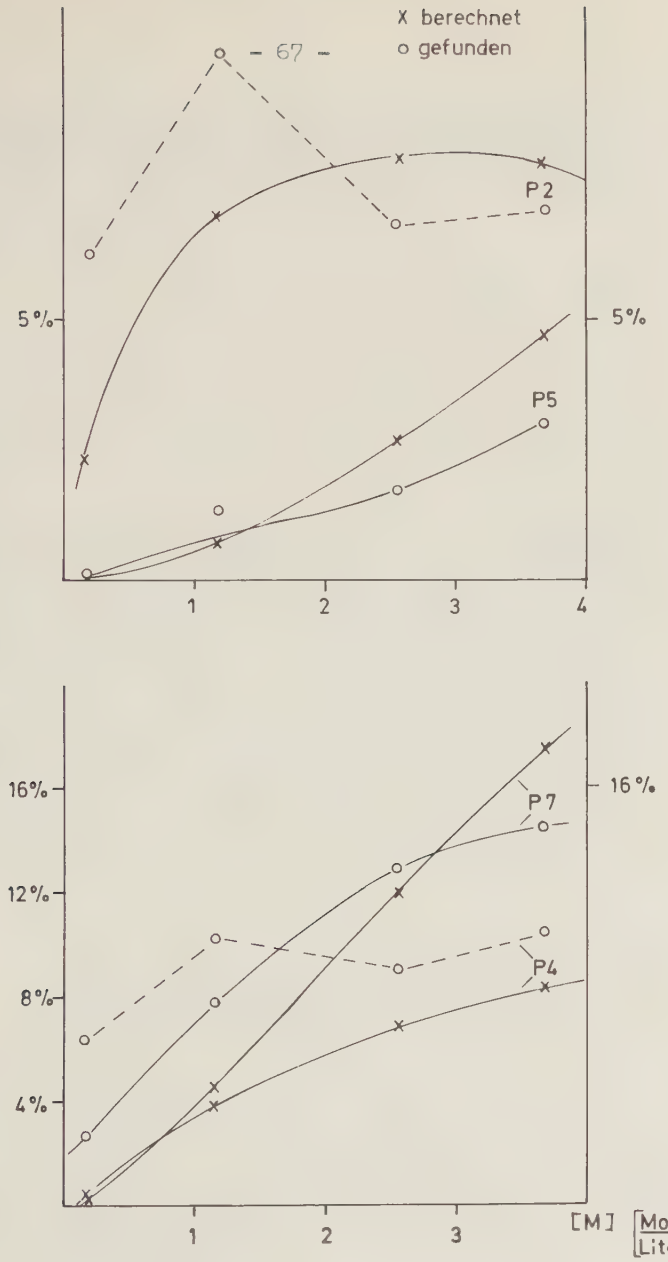


Abb.1: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Stromdichte (Vergleich der experimentellen Werte O mit den simulierten x) beim Cyclohexen.



Ab.2: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Olefinkonzentration (Vergleich der experimentellen Werte O mit den simulierten x für Cyclohexen)

Die Abhängigkeit der Produktausbeuten P2, P4, P5 und P7 in Abhängigkeit von der Stromdichte (I - IV) läßt sich wesentlich besser simulieren als die von der Olefinkonzentration (V - VII).

Hierfür sind folgende Gründe denkbar:

In den Elektrolysen I - IV ist die Elektrolytzusammensetzung etwa identisch, in V - VII ändert sie sich. Es ist aber nicht bekannt, wie sich die Elektrolytzusammensetzung auf die effektive Stromdichte (ERH1) auswirkt, da die gebildete Stickstoffmenge nicht bestimmt wurde.

Bei kleineren Olefinkonzentrationen sind die relativen Konzentrationsänderungen so groß, daß bei der Simulation nicht mehr mit einer mittleren Olefinkonzentration gerechnet werden darf (siehe 12.3., Seite 55). Daher resultieren wohl auch die stark abweichenden Werte der Elektrolyse V (siehe Tabelle 19, Seite 65). Die eingesetzte Olefinkonzentration war hier 0,3-molar, die während der Elektrolyse (Umsatz 0,1 F, Reaktionsvolumen 250 ml) fast um die Hälfte abgesunken sein dürfte.

Zur Bestimmung von k_4, k_5 und k_9 wurden deshalb nur die Mittelwerte der Elektrolyse I - IV herangezogen.

12.6. Anwendungsmöglichkeiten des Modells

Mit Hilfe dieses Computer-Modells läßt sich die Azid-Elektrolyse in Gegenwart von Cyclohexen so gut simulieren, daß bei der Variation der Reaktionsparameter (Stromdichte, Olefinkonzentration) der richtige qualitative Verlauf wiedergegeben wird. Dieses Ergebnis stützt maßgeblich den angenommenen Reaktionsmechanimus.

Die Geschwindigkeitskonstanten der radikalischen Addition an Olefine können in dem Modell mit einer Genauigkeit von ca. ± 300% bestimmt werden. Dies sollte ausreichen, die Faktoren halbquantitativ zu erfassen, die radikalische Additionen beeinflussen.

Weiter eignet sich das entwickelte Simulationsmodell zur Optimierung einzelner Produkte.

Wie aus Abbildung 1 und 2 (siehe Seite 66 und 67) ersichtlich ist, durchläuft das Diazid RMR sowohl in Abhängigkeit von der Stromdichte als auch in Abhängigkeit von der Olefinkonzentration ein Maximum. Für eine Optimierung nach nur einer Variablen, z.B. der Stromdichte, genügt die graphische Auswertung, wie z.B. in Abbildung 1. Bei der gleichzeitigen Änderung der Olefinkonzentration und der Stromdichte sollte es sich dagegen als günstiger erweisen, ein Optimierungsprogramm aufzustellen, das dem Programm A (siehe Anhang) ähnelt. Nur, daß hier nicht die Geschwindigkeitskonstanten, sondern die Größen ERH1 und CC(I,2) schrittweise solange in der jeweiligen Richtung geändert werden, bis die Ausbeuten an den gewünschten Produkten maximal sind.

13. Computer-Simulierung der Kolbe-Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Methylstyrol

13.1. Problemstellung

Bei der Addition von Carbomethoxymethylradikalen an ß-alkylsubstituierte Styrole (siehe 5., Seite 7) zeigte sich, daß die ß-Alkylsubstituenten die Additionskonstanten k_{add} verkleinern.

Um zu ermitteln, wie stark k_{add} sich ändert, wurde aus den präparativen Produktverhältnissen der Elektrolysen mit ß-Methylstyrol und mit Styrol[4f)] die entsprechenden k_{add}-Werte durch Simulation ermittelt.

Bei den Elektrolysen in Gegenwart der ß-Alkylstyrole (siehe 5., Seite 7) wurden Produkte gefunden, die über Radikalkationen $\bullet M^+$ formuliert werden müssen. $\bullet M^+$ kann auf zwei Wegen gebildet werden, entweder in einem heterogenen Elektronenübertragungsschritt an der Anode (Modell C), oder gemäß (Modell D):

$$R\bullet + M \longrightarrow \bullet M^+ + F^-$$

Durch die Simulation der beiden Möglichkeiten könnte gegebenenfalls aus den vorliegenden Produktverhältnissen entschieden werden, wie $\bullet M^+$ gebildet wird.

13.2. Präparative Ergebnisse

Um zu prüfen, ob sich die Kolbe - Elektrolyse unter Zugrundelegung eines plausiblen Reaktionsmechanismusses simulieren läßt, wurden 7 Elektrolysen mit unterschiedlichen Olefinkonzentrationen und Stromdichten ausgeführt. Aus der Simulierung aller Elektrolysen sollten identische Additionskonstanten resultieren.

Eine Elektrolyse (VIII) wurde mit einem cis/trans ß-Methylstyrol - Gemisch ausgeführt, um zu prüfen, ob die Stereoisomeren eine unterschiedliche Reaktivität zeigen.

Die Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle 20 zusammengefaßt.

Elektrolyse	eingesetzt. [A] (Mol/Liter)	mittlere [A] d)	GSA an 25, 26	angelegte Stromdichte (mA/cm²)	effektive Stromdichte (mA/cm²)
I a)	2,12	2,02 c)	51,9	100	52
II	2,12	2,02	51,3	50	26
III	2,98	2,88	36,5	50	18,2
IV	3,86	3,78	39,7	50	19,5
	1,28	1,18	58,8	50	29
VI	2,12	2,02	47,2	25	12
VII	2,12	2,02	37,1	12,5	5
VIII b)	2,12	2,02	51,1	50	26

a) alle Elektrolysen wurden bei 7°C ausgeführt, bei den Versuchen I - VII handelt es sich um reines trans-ß-Methylstyrol; Umsatz: 0,025 F

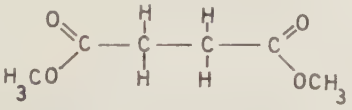
b) cis : trans - Olefingemisch 75 : 25

c) unter der generellen Annahme, daß während der Elektrolyse 0,01 Mol Olefin verbraucht wurden (Elektrolytvolumen: 50 cm^3)

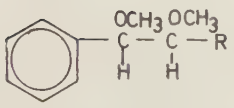
d) mittlere Olefinkonzentration im Abstand 10^{-4} cm von der Elektrode

Tabelle 20: Elektrolytzusammensetzungen und Elektrolysebedingungen der Versuche I bis VIII

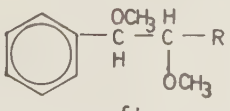
Es entstanden folgende Produkte:



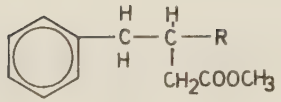
5



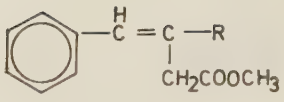
6a



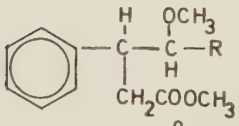
6b



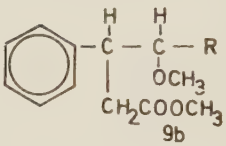
7



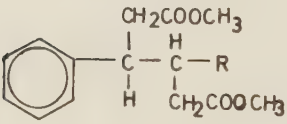
8



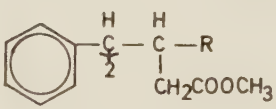
9a



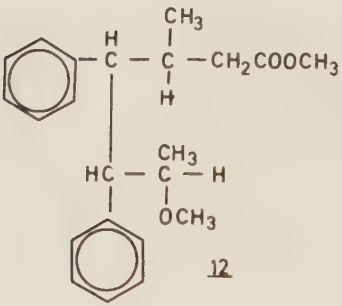
9b



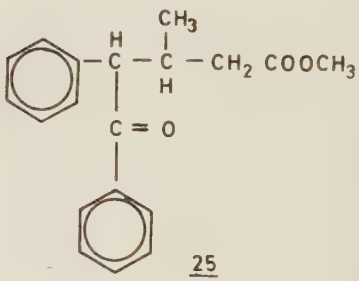
10



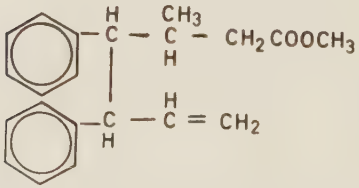
11



12



25



26

Bei der Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Styrol erhält man folgende Produktverteilung[4f] (Seite 73):

i (mA/cm^2)	[M] (Mol/Liter)	rel. Produktausbeuten in % 7	8	10	11	Gesamt
30	2,8	15,5	12,5	6,0	66,0	58[a]
260	2,8	15,0	16,0	6,0	63,0	43[b]

a) Materialausbeute, Stromverbrauch 135%
b) Materialausbeute, Stromverbrauch 125%

Tabelle 21: Präparative Ergebnisse der Kolbe-Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Styrol

Die Abhängigkeit der Stromausbeute von 5 - 12, 25 und 26 von der Olefinkonzentration und der Stromdichte sind für ß-Methylstyrol in Tabelle 22 wiedergegeben.

Wie die Tabelle 22 zeigt, ist das Verhältnis threo- erythro-(CH_3O-M-OCH_3) in allen Fällen, auch bei der Elektrolyse VIII, konstant (ca. 1,2).

Die Konstanz des Verhältnisses 7 + 8 : 11 (0,05 - 0,07) läßt vermuten, daß 7 und 8 durch Disproportionierung von RM· entstehen (siehe Schema 2, Seite 9). Da sie nach dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz gebildet werden wie 11 ($\sim (RM\cdot)^2$), schlug man sie in der Simulation den additiven Dimeren zu.

Verb.	Elektrolysen - Nr.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Stromausbeuten in %							
5	18,75	18,3	4,1	4,37	27,8	13,7	3,07	19,5
6a	0,8	1,34	1,47	1,35	1,34	2,8	2,84	2,04
6b	0,63	1,15	1,06	1,08	1,09	2,42	2,69	1,67
7	0,54	0,54	0,46	0,56	0,68	0,51	0,66	0,47
8	0,38	0,34	0,32	0,55	0,62	0,42	0,38	0,45
9	1,75	0,51	0,29	0,84	1,17	0,34	0,43	0,63
10	12,1	10,72	6,75	5,97	9,4	5,67	3,9	7,95
11	13,42	14,5	16,69	17,6	13,58	17,08	18,4	14,8
12	2,32	3,12	4,13	5,15	2,74	5,12	5,45	4,1
25[a]	2,24	2,94	3,14	3,74	2,38	3,6	3,76	2,36
26	0,84	1,28	1,14	1,8	0,78	1,6	2,04	1,74
6a/6b	1,27	1,17	1,38	1,25	1,23	1,16	1,05	1,22
$\sum$[b]	53,77	54,74	39,55	43,61	61,58	47,26	43,62	55,71

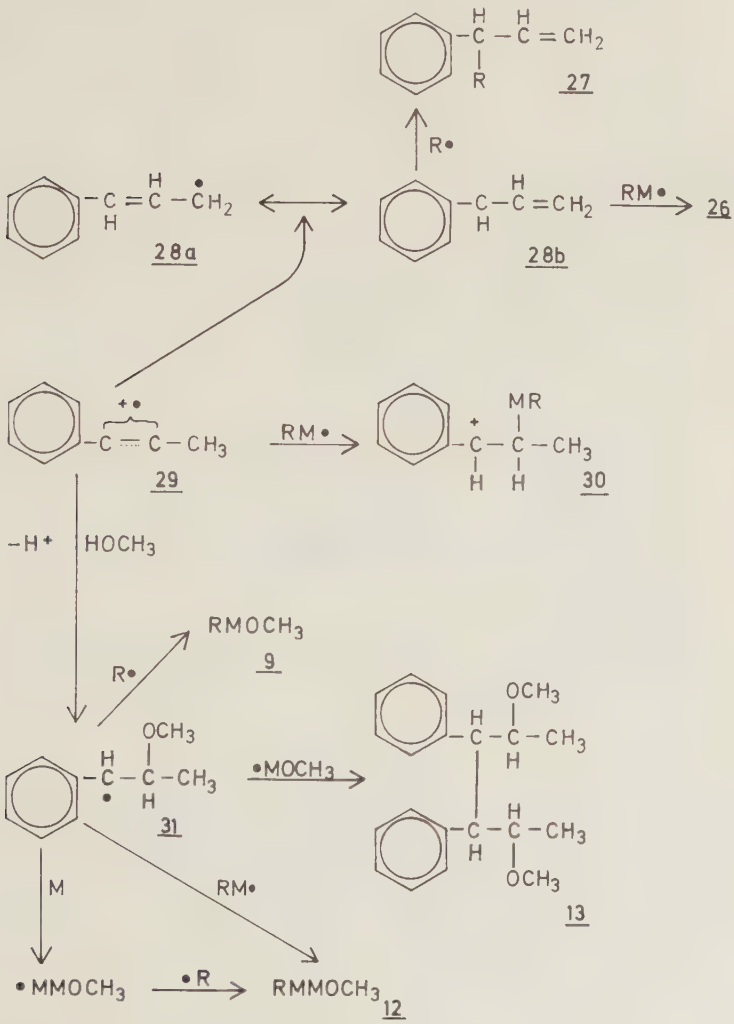
a) unter der Annahme, daß pro Mol 25 4 F Strom verbraucht werden

b) Gesamtstromausbeuten aller identifizierten Produkte

Tabelle 22: Stromausbeuten der Produkte 5 - 12, 25 und 26 der Versuche I bis VIII

Zur Simulierung müssen die Reaktionen der Radikalkationen genauer betrachtet werden. Dazu wurden die Strukturen der Produkte 12, 25 und 26 ermittelt, womit über 90% der 2-Addukte an ß-Methylstyrol aufgeklärt sind.

Prinzipiell bestehen folgende Möglichkeiten der Abreaktion der Radikalkationen:



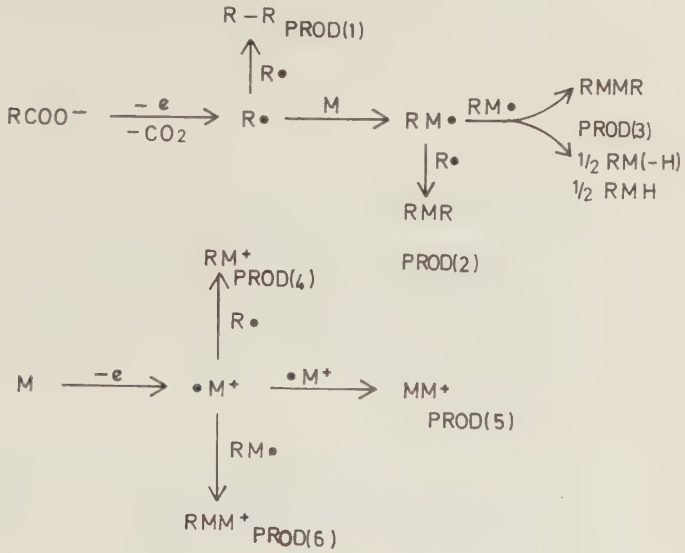
Schema 6: Prinzipielle Möglichkeit der Abreaktion von ß-Methylstyrolradikalkationen

Das Radikalkation 29 solvolysiert zu 31 oder deprotoniert zu 28. Es wird vermutet, daß diese beiden Reaktionen schneller ablaufen, als die radikalischen Kombinationen von RM• mit 29 zu 30, denn Produkte mit dem Strukturelement 30 fand man nicht. Die Allylradikale 28b kuppeln mit RM• zu 26. Ob 25 über 28a entsteht, muß offenbleiben. 27 ließ sich gaschromatographisch nicht mehr nachweisen. Das solvolysierte Radikalkation 31 kuppelt mit R oder RM zu 9 bzw. zu 12. Die Addition von 31 an ß-Methylstyrol (M) ist unwahrscheinlich, zumal der radikalische Angriff in ß-Stellung des Olefins erfolgen sollte und ein anderes Produkt gebildet werden müßte, was nicht beobachtet wurde. Auch 13 ließ sich präparativ nicht fassen, ein Hinweis darauf, daß während der Elektrolyse die Konzentration an 31 wesentlich kleiner war, als an R• und RM•.

Aufgrund der Diskussion des Schemas 2 (Seite 9) und den präparativen Ergebnissen der Elektrolysen I bis VIII entwarf man unabhängig zwei Computer - Modelle, die sich nur durch den Bildungsmechanismus von $\cdot M^{+}$ unterscheiden.

Im Modell C (Schema 7)

wird angenommen, daß die Radikalkationen $\cdot M^+$ ausschließlich an der Anode entstehen.



Schema 7: radikalische Reaktion von Carbomethoxymethylradikalen mit ß-Methylstyrol (heterogener Mechanismus)

Ein Teil des Stromes von ERH1, ERH4, wird bei der Oxidation des Olefins zur Radikalkationen $\cdot M^+$ verbraucht. Dadurch erhöht sich im Computerprogramm die Konzentration im ersten Volumenelement während der Zeit Δt nicht um ERH1, sondern nur noch um den Betrag (ERH1 - ERH4):

$$CC(1,1) = CC(1,1) + (ERH1 - ERH4)$$

Ebenso verläuft die Oxidation des Olefins nicht mehr über die Primärradikale, weshalb $k_5 = 0$ gesetzt wird. Die Radikalkationen entstehen in diesem Modell C ausschließlich an der Anode.

$\cdot M^+$ wird gleichzeitig mit den Radikalen R• an der Anode gebildet und simuliert gemäß:

CC(1,4) = CC(1,4) + ERH4

Modell D (Schema 2, Seite 9)

In diesem Schema wird davon ausgegangen, daß an der Anode nur Radikale R• produziert werden, die in die Lösung wandern und dort unter anderem das Olefin mit der Geschwindigkeitskonstanten k_5 zu Radikalkationen $\cdot M^+$ oxidieren.

In der Computersimulation werden beide Systeme[50] durch folgende Gleichungen beschrieben:

R•	+	R•.....K1.....R-R	PROD(1)
R•	+	RM•.....K2.....RMR	PROD(2)
RM•	+	RM•.....K3.....RMMR	PROD(3)
R•	+	M.....K4.....RM	
R•	+	M.....K5.....(R-) + (•M+)	
R•	+	(•M+)....K6.....(RM+)	PROD(4)
(•M+)	+	(•M+)....K7.....(+MM+)	PROD(5)
RM•	+	(•M+)....K8.....(RMM+)	PROD(6)

R•	=	CC(L,1)	DD(1)
M	=	CC(L,2)	DD(2)
RM•	=	CC(L,3)	DD(3)
•M+	=	CC(L,4)	DD(4)

50) Im Modell C ist $k_5 = 0$

13.3. Bewertung der einzugebenen Konstanten

Zur Berechnung der vorzugebenen Diffusionskoeffizienten (nach Gl.(20)) und Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten (nach Gl.(28)) müssen zunächst wiederum die Viskositäten der Lösungen und die Molvolumina abgeschätzt werden.

Bei 7°C beträgt die Viskosität von Methanol $\eta = 7{,}73 \cdot 10^{-3}$ Poise, die von ß-Methylstyrol $\eta = 8{,}55 \cdot 10^{-3}$ Poise. Bei einer mittleren Zusammensetzung von ß-Methylstyrol : Methanol wie 1 : 2 resultiert nach Gl.(22) eine mittlere Viskosität von $\eta = 8{,}0 \cdot 10^{-3}$ Poise. Die gleiche Viskosität wurde für Methanol/Styrol angenommen.

Die Molvolumina betragen nach der Formel (21) (Seite 56):

Olefin \ Verbindung:	Molvolumina in $cm^3/(gMol)$			
	R•	M	M^+	RM•
ß-Methylstyrol	70	154	147	245
Styrol	70	126	-	217

Tabelle 23: Molvolumina der produktbildenden Spezies im Styrol und ß-Methylstyrol - Versuch

Mit den oben berechneten Molvolumina und der Viskosität $\eta = 8{,}0 \cdot 10^{-3}$ Poise erhält man folgende Werte für die Diffusionskoeffizienten (siehe Tabelle 24) und die Geschwindigkeitskonstanten (siehe Tabelle 25) in Computereinheiten.

Olefin \ Verbindung:	Diffusionskoeffizienten in $\Delta d^2/\Delta t$			
	R·	M	·M^+	RM·
ß-Methylstyrol	0,19	0,109	0,105	0,075
Styrol	0,19	0,13	0,126	0,08

Tabelle 24: Diffusionskoeffizienten der produktbildenen Spezies im Styrol und ß-Methylstyrol - Versuch

Olefin \	Geschwindigkeitskonstanten in $\Delta V/(\Delta M \Delta t)$					
RATE(I)	RATE(1)	RATE(2)	RATE(3)	RATE(6)	RATE(7)	RATE(8)
ß-Methylstyrol	14,9	16,8	14,9	15,1	14,9	15,0
Styrol	14,9	15,4	14,9	-	-	-

Tabelle 25: Kombinationsgeschwingkeitskonstanten der produktbildenen Spezies im Styrol und ß-Methylstyrol - Versuch

In der Tabelle 26 werden die in der Tabelle 22 aufgeführten Stromausbeuten auf die effektiven Stromumsätze (ERH1) umgerechnet, d.h. im Computermodell entstehen pro Mol Strom z.B. im Falle des Styrols 100% GSA an den radikalischen Produkten 5, 7 bis 12.

Die experimentell gefunden Stromausbeuten sind aber normalerweise kleiner, da unbekannte Nebenreaktionen auftreten. Um die experimentellen Ausbeuten mit den entsprechenden Computergrößen vergleichen zu können, müssen die Stromdichten i_{exp} gemäß Gl.(29) (Seite 62) korrigiert, und die experimentell gefundenen Stromausbeuten auf 100% Gesamt-

ausbeute bezogen werden (in die relativen Produktanteile umgerechnet werden).

In P4' sind alle Produkte von •M(-H) und •M(OCH_3) mit R• zusammengefaßt.

Elektrolyse	P2=10	P3=7, 8, 11	P4=9	P4'=9[a] + 27	P6=12, 25, 26	ERH4[b] (mA/cm^2)
I	23,3	27,6	3,4	6,0	9,6	4,0
II	21,0	30,0	0,9	1,8	13,1	2,0
III	18,5	48,0	0,8	1,6	21,4	2,7
IV	15,0	47,2	1,59	3,0	24,7	3,0
V	16,0	25,0	2,0	4,0	9,4	4,0
VI	12,0	38,0	0,6	1,2	20,0	2,0
VII	10,5	52,5	1,15	2,3	27,8	0,9
VIII	15,6	31,0	1,26	2,4	14,4	3,8

a) das Produkt 27 wurde nicht quantitativ bestimmt
b) Stromanteil zur Produktion von $•M^+$ bei heterogenem Mechanismus (abgeschätzt)

Tabelle 26: relative Produktverteilung bei den ß-Methylstyrol - Elektrolysen I - VIII

13.4. Ermittlung der Additionskonstante k_4 für die Reaktion von Carbomethoxymethylradikalen mit Styrol und ß-Methylstyrol

Die oben in den Tabellen 24, 25 und 26 angegebenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten, Diffusionskoeffizienten und Produktanteile wurden in die Programme C bzw. D eingesetzt, um die noch unbekannten Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_5 bzw. den Stromanteil ERH4 zu errechnen.

Um in 7 Minuten Rechenzeit möglichst gute Näherungen zu erhalten, wurden für k_4 und k_5 als Anfangswerte folgende Größen eingesetzt:

$$\text{RATE(4)} = 1{,}5 \cdot 10^{-3} \quad \Delta V/(\Delta M \Delta t)$$

$$\text{RATE(5)} = 4{,}5 \cdot 10^{-3} \quad \Delta V/(\Delta M \Delta t)$$

Diese beiden Werte sind voroptimiert durch Eingabe von abgeschätzten Literaturwerten in das Programm D mit den Stromausbeuten der Elektrolyse I.

Für ERH4 wurden jeweils die in Tabelle 26 angegebenen Werte eingesetzt.

Um den Fehler durch die ungenaue Eingabe der Diffusionskoeffizienten und der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten abzuschätzen, wurden in den Simulationen I_1 - I_5 (siehe Tabelle 27) die Diffusionskoeffizienten um den Faktor 5 und die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten um 40 bzw. 70% herabgesetzt.

Tabelle 27 zeigt die errechneten k_4 und k_5 - Werte für Modell D, Tabelle 28 die k_4 und ERH4 - Werte für Modell C.

Elektrolyse	$k_4 \cdot 10^{-5}$ $\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}\right]$	$k_5 \cdot 10^{-4}$ $\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}\right]$	Fehlerquadrat $FQ(\%)^2$
I	1,62	4,82	10,0
II	1,31	4,1	51,0
III	2,02	5,7	36,5
IV	1,97	6,34	46,2
V	1,85	7,95	108,0
VI	1,7	6,65	106,0
VII	2,0	6,99	69,7
VIII	1,53	5,75	84,7
I_1 a)	2,33	5,9	15,7
I_2 b)	1,3	3,7	16,6
I_3 c)	0,97	2,9	43,6

a) Diffusionskoeffizient um den Faktor 5 herabgesetzt
b) Rekombinierungsgeschwindigkeiten um 40% herabgesetzt
c) Rekombinierungsgeschwindigkeiten um 70% herabgesetzt

Tabelle 27: Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_5 bei homogenem Reaktionsmechanismus (Modell D)

Elektrolyse	$k_4 \cdot 10^{-5}$ [Liter / Mol·sec]	ERH4/mA	Fehlerquadrat FQ $(\%)^2$
I	1,55	7,2	15,85
II	1,23	3,9	70,4
III	1,97	3,1	42,7
IV	1,59	3,1	49,8
V	1,6	4,4	113,0
VI	1,71	2,6	95,7
VII	2,69	1,4	65,0
VIII	1,69	4,6	97,1
I_1 a)	2,36	6,2	17,7
I_2 b)	1,07	5,5	49,9

a) Diffusionskoeffizient um den Faktor 5 herabgesetzt
b) Rekombinationskonstante um 40% erabgesetzt

Tabelle 28: Errechnete Geschwindigkeitskonstanten k_4 und Teilstromdichten ERH4 unter der Annahme eines heterogenen Mechanismusses der Bildung von $\cdot M^+$ (Modell C)

Als Mittelwert für k_4 im Falle des trans-Olefins erhält man für den

homogenen Mechanismus $k_4 = 1{,}78 \cdot 10^5$ [Liter / Mol·sec]

und heterogenen " $k_4 = 1{,}77 \cdot 10^5$ [Liter / Mol·sec]

Modell C und Modell D geben die gleiche Additionskonstante k_4 bei vergleichbaren Fehlerquadraten. Eine Entscheidung zwischen den beiden Modellen ist damit nicht möglich.

Die z.T. höheren Fehlerquadrate (FQ = 100) sind darauf zurückzuführen, daß in einigen Fällen die begrenzte Computerzeit (7 Minuten) nicht für eine vollständige Annäherung ausreichte.

Der Fehler bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten geht in beiden Fällen mit ca. 30% $\left(\frac{K_{(I_1)}}{K_{(I)^{\cdot 5}}} \cdot 100\%\right)$ in k_4 ein, während sich die Ungenauigkeit der Rekombinationskonstanten zu ca. 50% auswirkt (z.B. setzt man diese Konstanten um 40% (Faktor 0,6) herab, dann werden die k_4-Werte nur um den Faktor 0,8 (20%) kleiner).

Der Vergleich von k_4 der Elektrolyse VIII mit den übrigen Elektrolysen I bis VII (siehe Tabelle 27 und 28) zeigt, daß die radikalische Addition hier an das cis-Olefin ebenso schnell erfolgt wie an das entsprechende trans-Isomere. Die höheren Werte ERH4, k_5 und das vermehrte Auftreten der Produkte $^{+}M^{+}$ zeigen die leichtere Oxidierbarkeit des cis - Olefins an[51].

Da im Falle des Styrols keine Radikalkationen gebildet werden, muß im Computerprogramm D die Konstante RATE(5) bzw. in Programm C ERH4 gleich Null gesetzt werden.

---

51) Auch das cis-Stilben wird leichter oxidiert als trans-Stilben ($\triangle E_p$ = 0,13 Volt), siehe dazu E. Steckhan, Dissertation Göttingen 1971, Seite 89

Die so erhaltene Geschwindigkeitskonstante k_4 hat den Wert:

$$k_4 = 5 \cdot 10^6 \text{ Liter/(Mol·sec)}$$

Gegenüber der Additionskonstante am ß-Methylstyrol ($1{,}8 \cdot 10^5$ Liter/(Mol·sec)) ist diese 28-mal so groß, was deutlich den starken Reaktivitätsabfall durch die sterische Hinderung ausdrückt.

Die qualitative Abschätzung aufgrund der Produktverhältnisse RMMR : RMR (siehe Tabelle 2a, Seite 12) zeigte die gleiche Reaktivitätsabnahme (Faktor in k_4 = 31) an.[52)]

14. Strukturbeweise (Massenspektren von 12, 25 und 26)

12: Der Basispeak 59 zeigt das Bruchstück $CH_3\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}OCH_3$ an. Das nicht zum angezeigten Molekülion komplementäre Bruchstück 291 (M^+-59) zeigt sich erst bei einer größeren Verstärkung.

---

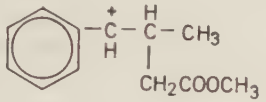
52) Von F. Carrock und M. Szwarc wurde aufgrund von Konkurrenzreaktionen für trans-ß-Methylstyrol eine um den Faktor 11, für cis-ß--Methylstyrol um den Faktor 20 gegenüber Styrol kleinere Reaktivität gefunden. Ein direkter Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten k_4-Werten ist jedoch nicht möglich, da dort die Abreaktionen nicht berücksichtigt wurden.

a) F. Carrock und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 81, 4138 (1959)

b) M. Levy und M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 77, 1949 (1955)

c) M. Szwarc, J. Polymer Sci., 16 367 (1955)

Spitzen bei 191 (26%), 159 (10%), 131 (15%), 117 (11%) und 91 (20,5%) sind charakteristisch für das Strukturelement 31.

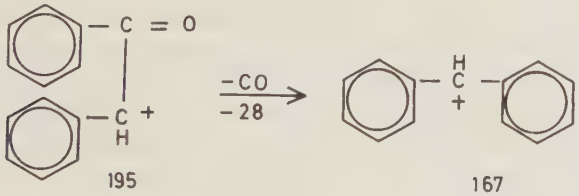


191

31

Ein Bruchstück der Massenzahl 207, dessen Bildungsmechanismus ausführlich auf Seite 34 diskutiert wurde, bestätigt die angenommene Struktur. Vergleiche dazu die beiden abgebildeten Massenspektren 11und 12 (Seite126).

25: Die Struktur wird insbesondere durch das Molekülion (m/e = 296 (17%)) und das Bruchstück M^+-101 (m/e = 195) das z.T. gemäß:



195 167

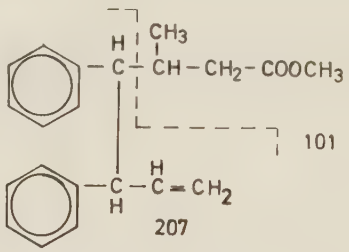
in die Bruchstücke m/e = 165/ 167 und 105 zerfällt, gestützt. Das Massenspektrum ist auf Seite 127 abgebildet.

26: Die Bruchstücke m/e = 191 (75%), 159 (65%), 131 (86%), 117 (57%) und 91 (65%) lassen wiederum das Strukturelement 31 wahrscheinlich erscheinen.

Die Differenz zum Molekülion (m/e = 308) entspricht einem Fragment mit der Massenzahl 117, dem Molge-

wicht einer Olefineinheit.

Der Hauptbruch erfolgt der Spitze M^+-101 (m/e = 207) gemäß:



15. Kritik und Anwendungsmöglichkeiten des Modells

Die absoluten k_{add}-Werte sind experimentell schwer zugänglich und wurden bisher nur in der Gasphase bestimmt[53].

Für Reaktionen in Lösungsmitteln wurden bisher lediglich aus Konkurrenzreaktionen k_{rel}-Werte ermittelt, die nur qualitative Aussagen erlauben, da hier die Abreaktionen ungenügend berücksichtigt wurden[52]. Das vorliegende Computermodell der Elektrolysen beruht dagegen auf einer Betrachtung der Abreaktionen der Radikale.

Von Nachteil ist bei dieser Methode, daß je nach der Komplexität der Reaktionsmechanismen mehrere Konstanten (Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten) vorgegeben werden müssen, die z.T. noch mit erheblichen Fehlern behaftet sind. So lassen sich die diffusions-

---

53) G.H. Williams, Advances in Free Radikcal Chemistry, Vol IV, Seite 56

kontrollierten Geschwindigkeitskonstanten höchstens mit einer Genauigkeit von ± 40% angeben. Über Messungen von Diffusionskoeffizienten von Radikalen liegt bisher nur eine Arbeit vor[41].

Weiter eignet sich das entwickelte Simulationsmodell zur Überprüfung von angenommenen Reaktionsmechanismen.

Bei guten Übereinstimmungen der experimentellen Befunde mit den simulierten Ergebnissen können aufgrund von theoretischen Berechnungen Produktoptimierungen gezielter durchgeführt werden.

16. Zusammenfassung

Anodisch erzeugte Radikale addieren sich schlecht an vicinal - disubstituierte Olefine, sie dimerisieren überwiegend. Die verminderte Additionsfreudigkeit ist im wesentlichen sterisch bedingt, wie der Gang der Produktausbeuten der Addition von Carbomethoxymethylradikalen an ß-Alkylstyrole zeigt. Die in homogener Reaktion aus Oxoglutarsäuredimethylester und Wasserstoffperoxid reduktiv erzeugten $CH_3OOCCH_2^{\bullet}$ - Radikale zeigen die gleiche Reaktivitätsabnahme.

Demzufolge bilden sich mit 1,2-diaktivierten Olefinen keine additiven Dimere, aus deren Struktur auf die Regioselektivität des radikalischen Angriffs und damit auf k_{add} (relativ) für verschieden substituierte Doppelbindungen hätte geschlossen werden können.

Deshalb wurde k_{add} (absolut) aus den Produktverhältnissen bei unterschiedlichen Stromdichten und Olefinkonzentrationen bestimmt. Dazu wurden die Elektrodenreaktionen unter Zugrundelegung eines plausiblen Reaktionsablaufes, Eingabe von Diffusionskoeffizienten und Kombinationsgeschwindigkeitskonstanten, digital simuliert und k_{add} solange geändert, bis eine optimale Einstellung zwischen experimentell und theoretisch berechneten Produktverhältnissen vorhanden war.

Es wurde die Addition von N_3^- an Cyclohexen und die von $CH_3OOCCH_2^{\bullet}$ an Styrol und ß-Methylstyrol untersucht.

Nach den Aussagen des entwickelten Modells muß die absolute Additionskonstante k_{add} mindestens $1 \cdot 10^5$ Liter/(Mol·sec) betragen, damit additive Dimere RMMR bei der Elektrolyse entstehen, ist k_{add} $0{,}25 \cdot 10^5$ Liter/(Mol·sec)

(Cyclohexen) entstehen nur disubstituierte Monomere.

Damit wurden, soweit bekannt, erstmals die absoluten k_{add}-Werte in Lösung bestimmt. Mit Hilfe des entwickelten Computermodells lassen sich gleichzeitig Reaktionsmechanismen überprüfen. Bei einer erfolgreichen Simulation können Produktausbeuten in Abhängigkeit der Reaktionsparameter - Stromdichte und Olefinkonzentration - optimiert werden.

Allen, die mir bei dieser Arbeit geholfen haben, möchte ich recht herzlich danken.

Ganz besonders zu Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. G. Spiteller und Herrn Dr. G. Remberg für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH Göttingen danke ich für die großzügig gewährte Rechenzeit an der Univac 1108.

Fräulein Marianne Creydt unterstützte mich bei der experimentellen Arbeit und brachte mit Frau Ortrud Thorun, die die Zeichnungen anfertigte, das vorliegende Manuskript in Reinschrift. - Herzlichen Dank!

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Angaben

IR-Spektren wurden mit dem Beckman - Spektrophotometer IR 8 und ^{1}H-NMR-Spektren mit den Varian - Geräten A60 und HA 100 aufgenommen. Die τ -Werte beziehen sich auf TMS als inneren Standard. Die Angaben über Aufspaltungen der NMR-Signale bedeuten:

s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quadruplett; m = Multiplett.

Schmelzpunkte wurden mit einem "Schmelzbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli" der Firma W. Büchi bestimmt.

Für die Aufnahme der Massenspektren wurden einmal das Gerät CH-7 Atlas in Verbindung mit dem Gaschromatographen Aerograph 1700 der Firma Varian, zum anderen ein GC/MS-System MAT 111 der gleichen Firma benutzt. Hochaufgelöste Massenzahlen wurden mit dem Gerät SM1 B Varian MAT bestimmt.

Die Analysen führte das mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen aus.

Die präparativen gaschromatographischen Trennungen und Analysen wurden mit den Geräten 90-74/75 und 2740-10 der Firma Varian Aerograph vorgenommen.

Folgende Säulen wurden für präparative und analytische Zwecke verwendet:

AM	: Ø 8 m	, Länge	8 m;	10%	Apiezon M/	Chromosorb	P
SE1	: Ø 1/8 Zoll,	"	3 m;	3%	SE 52 /	"	W
SE2	: Ø 1/4 Zoll,	"	5 m;	10%	SE 52 /	"	P
EGS	: Ø 1/8 Zoll,	"	1,5m;	5%	EGS /	"	W

Die Registrierung der Gaschromatogramme erfolgte mit dem Schreiber 7123 B der Firma Hewlett Packard mit zusätzlichem Disk-Integrator.

Zur präparativen Elektrolyse dienten 250 ml fassende, zylindrische Zellen, deren Aufbau schon an anderer Stelle abgebildet wurde[54]. Bei analytischen Umsetzungen wurden kleinere Zellen mit 50 ml Inhalt verwendet.

Als Elektrodenmaterial wurde Platinblech von 0,05 mm Dicke oder Graphit in den Abmessungen 5 x 30 x 70 mm der Qualität P127 der Firma Sigri Elektrographit benutzt.

Stromquelle war ein elektronischer Potentiostat TN 250-1250 $\pm$ 10 V der Firma Heri GmbH, München.

Zur präparativen Dünnschichtchromatographie (PDC) wurde Kieselgel PF_{254} der Firma Merck AG, Darmstadt, zur analytischen Dünnschichtchromatographie DC-Folien der Firma Woelm, Eschwege und zur Säulenchromatographie (SC) Kieselgel $H_{254 + 366}$ nach Stahl mit anorganischem Fluoreszensindikator verwendet (mittlere Korngröße: 10 - 40 μ).

Alle Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt, Methanol mit Magnesiumalkoholat absolutiert, und die eingesetzten Olefine wurden vor jedem Ansatz frisch destilliert.

---

54) Zur Konstruktion siehe R. Pistorius, Diplomarbeit Göttingen 1972

Die Elektrolysate wurden wie folgt aufgearbeitet: Das Elektrolysat versetzte man zunächst mit 100 ml H_2O und neutralisierte vorsichtig mit $NaHCO_3$. Dann wurde 3-4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die getrockneten Ätherextrakte dampfte man ein und anschließend wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

2. Darstellung der Ausgangssubstanzen

2.1. Malonsäuremonomethylester[55)]

In einem 5 - Liter Dreihalskolben werden 400 g Malonsäuredimethylester und 1,3 Liter absolutes Methanol vorgegeben. Unter dräftigem Rühren läßt man innerhalb von 2 Stunden 170 g KOH, in 1,8 Liter absolutem Methanol gelöst, durch einen Tropftrichter zutropfen. Gegen Ende der Reaktion kristallisiert das Kaliumsalz des Monomethylesters aus. Nach dreistündigem weiteren Rühren läßt man es über Nacht stehen. Danach wird kurz am Rückfluß aufgekocht und heiß abfiltriert. Das beim Abkühlen rasch auskristallisierende Produkt wird mit wenig Äther gewaschen und im Vakuum kurz getrocknet. Durch Einengung der Mutterlauge läßt sich die Ausbeute lohnend steigern. Das Salz (330 g, 71% der Theorie) suspendiert man in wenig H_2O, wozu man unter kräftigem Rühren 50 ml konz. HCL eintropfen läßt. Dann wird achtmal mit Äther extrahiert, den man nach zweistündigem Stehen über Magnesiumsulfat wieder abzieht. Nach 3-stündigem Trocknen bei 25°C und 2 Torr erhält man 220 g Malonsäuremonomethylester (90% bezogen auf Kaliummono-

---

55) D.S. Breslow, E. Baumarten und C.R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 66, 1287 (1944)

methylmalonat); n_D^{20} = 1,4252. Die Destillation ist wegen der Decarboxylierung zu Essigsäuremethylester nicht möglich.

2.2. cis-ß-Methoxystyrol (3)[56]

3 wurde durch basenkatalysierte Anlagerung von Methanol an 100 g Phenylacetylen im Autoklaven bei 145°C/ 10 h gewonnen. Ausbeute: 92 g.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ 2,35-3,05 (5H,m); 4,52 (2H, AB-Spektrum, J = 7 Hz); 6,46 (3H,s).

Ein cis/ trans-Gemisch 40/60 erhält man durch Eliminierung von Alkohol aus Phenyacetaldehyddimethylacetal[57]. 150 g Phenylacetaldehyddimethylacetal geben ca. 135 g ß-Methoxystyrol (Ausbeute ca. 90%).

trans-ß-Methoxystyrol:

^{1}H-NMR (CCl_4): τ 2,88 (5H,s); 3,68 (2H, AB-Spektrum, J = 12,5 Hz); 6,42 (3H,s).

2.3. trans-ß-Methylstyrol(32)[58]

100 g Allylbenzol wurden mit 10 g KOH und 50 ml Metha-

---

56) S.I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 78, 6091 (1956)

57) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaft Berlin 1970, Seite 261

58) Darstellung der reinen cis-Verbindungen siehe: K.N. Campbell und M.J. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 61, 2897 (1939)

nol versetzt und im Autoklaven 12 Stunden lang auf 155°C erhitzt. Ausbeute: 94,5 g (ca. 95%), Kp_{15} 68 - 70°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ 2,7-2,81 (5H,m); 3,5-4,5 (2H,m); 8,28 (3H, d, J = 5 Hz).
IR (Film) : 1656, 1290, 955/cm (trans H-C=C-H), 725, 680/cm (monosubst. Phenyl).

2.4. ß-Alkylstyrolsynthesen (cis-trans-Gemische nach Wittig[59])

Benzyltriphenylphosphoniumbromid oder besser -chlorid wurden durch 48-stündiges Kochen von äquimolaren Mengen Benzylbromid bzw. Benzylchlorid mit Triphenylphosphin in Toluol gewonnen. Hierbei ist darauf zu achten, daß das Triphenylphosphin vollständig im Toluol gelöst ist, bevor das Benzylchlorid bzw. -bromid zugegeben wird. Das Reaktionsprodukt fällt aus und kann abgenutscht werden. Ausbeute ca. 80 - 95%.

Benzyltriphenylphosphoniumylid erhält man durch Zutropfen von Phenyllithium [60] zu einer gut gerührten Suspension von Benzyltriphenylphosphoniumchlorid bzw. -bromid in wenig Äther. Es muß hierbei unter trockenem Stickstoff gearbeitet werden. Anschließend kann sofort der Aldehyd in kleinem Überschuß (ca. 5%) zugetropft werden, dabei muß im Falle des Trifluoracetaldehyd auf ca. -45°C gekühlt werden, da dieser bereits bei -19°C siedet und deshalb als Gas eingeleitet wird. Besser ist es jedoch,

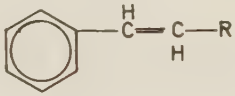
---

59) siehe dazu M. Schlosser, Mechanismus und Stereochemie der Wittigschen Olefinsynthese, Angew. Chem. 80, 637 (1968); 78, 115, 667, 677 (1966)

60: Darstellung von Phenyllithium siehe Organic Reactions, John Wiley and Sons, Inc., New York 1954 Vol VIII, S. 286

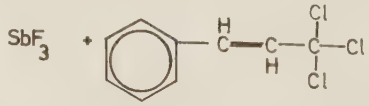
den Aldehyd vorher zu kondensieren und eintropfen zu lassen[61]. Die festen Reaktionsprodukte werden abgenutscht und mit trockenem Äther gut ausgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers am Rotationsverdampfer fallen noch größere Mengen an Triphenylphosphinoxid aus, das sich zum Teil auch in den Olefinen selbst löst. Zur Abtrennung restlicher Nebenprodukte reinigt man die Olefine durch SC über Al_2O_3 mit Petroläther. Nach dem Verdampfen des Petroläthers lassen sich die Olefine gut im Wasserstrahlvakuum über eine 15 cm lange Vigreux - Kolonne fraktioniert destillieren.

Tabelle 29 : Ausbeute und physikalische Daten der ß-Alkylstyrole:



R	Ausb.	cis-Anteil	n_D^{20} gem.	Kp
CF_3 a)	51%	78%	1,4785	82-85°C 40 Torr
CH_3	62%	71%	1,5476	95-96°C 50 Torr
C_2H_5	60,5%	75%	1,5319	86-88°C 28 Torr
i-C_3H_7	56%	85%		90-92°C 20 Torr
tert.-C_4H_9	55%	43,5%	1,5095 b)	85-88°C 14 Torr

a) Alternative Darstellung:



CA 55 422 h

b) n_D^{20} trans = 1,5009, n_D^{20} cis = 1,5204

---

61) Darstellung nach: M. Braid, H. Iserson und F.E. Lawlor J. Amer. chem. Soc. 76, 4027 (1954)

R = CF_3, cis/trans - Gemisch:

^{1}H-NMR (CCl_4): π 2,64 (5H, relativ scharfes s, überlagert vom m der HC=CH - Protonen); 2,6-3,25 (1 H, m); 3,65-4,6 (1H,m).

IR (Film) : 1660 (C=C), 960 (trans HC=CH), 1120, 1170, 1195, 1225, 1270, 1305, 1335/cm (C-CF_3).

Tabelle 30 : NMR-Spektren der ß-Alkylstyrole mit R = C_2H_5, i-C_3H_7, tert.-C_4H_9

Protonen. \ R		C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
cis	A	2,65-3,1(5H, relativ scharfe s)	2,6-3,0(5H,m)	2,7-3,0(5H,m)
	B	2,7-2,95(2H, 2d)	2,75-2,95(2H, 3 Banden)	2,82(2H,d,J= 2 Hz)
	C			
	CH_2 in R	7,5-8,15(2H, m)	7,4-8,15(1H, m)	-
	CH_3 in R	8,94(3H,t, J = 7 Hz)	8,75-9,25 (mehrere scharfe Banden)	8,89(9H,s)
trans	A	2,84(5H,s)	2,82(5H,rel. scharfe s)	2,8-3,0(5H,rel. scharfe s)
	B	2,52-2,88(1H 2 Banden)	2,5-2,85(1H, 3 Banden)	3,55-3,75(1H,d, J = 12 Hz)
	C	3,2-3,75 (1H,m)	3,15-3,85 (1H,m)	4,4-4,56(1H,d, J = 12 Hz)
	CH_2 in R	7,4-8,0(1H, m)	7,3-8,0(1H,m)	-
	CH_3 in R	8,97(3H,t, J = 7 Hz)	8,75-9,25(6H, mehrere scharfe Banden)	9,04(9H,s)

3. Versuche zur Addition von "Kolbe-Radikalen" an 1,2-diaktivierte Olefine

3.1. Elektrolyse von Essigsäure in Gegenwart von Zimtsäuremethylester (1)

100 g (0,61 Mol) Zimtsäuremethylester wurden zusammen mit 100 g Essigsäure in 120 ml Methanol und 4 g Na-Acetat als Leitsalz in einer geteilten Umlaufzelle[62] bei einer Innentemperatur von 5°C und einer Stromdichte von 68 mA/cm^2 an Platinelektroden bis zu einem Verbrauch von 150 mF elektrolysiert. Nach der Aufarbeitung verblieben ca. 95 g Rohprodukt, die nach GC- und DC-Untersuchungen aus unverändertem Zimtsäuremethylester bestanden.

3.2. Elektrolyse von cis-ß-Methoxystyrol und Malonsäuremonomethylester

Eine Lösung von 60 g ß-Methoxystyrol, 70 g Malonsäuremonomethylester und 3 g Kaliummonomethylmalonat in 110 ml Methanol wurden bei 0°C mit einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 in einer ungeteilten Zelle elektrolysiert. Nach einem Verbrauch von 78,5 mF wurde die Elektrolyse abgebrochen, da sich an der Anode kein Gas bildete. Um die Hydrolyse eventuell gebildeter Acetale zu verhindern, wurde bei der Aufarbeitung folgendermaßen verfahren: zunächst wurde das Methanol bei 67°C abdestilliert. Danach wurde ein Teil (50 g) des Olefins und der

---

62) Zur Konstruktion der Umlaufzelle: siehe H.W. Handiak Diplomarbeit Göttingen 1971

gebildeten Produkte (135 g) durch SC über Kieselgel mit dem Laufmittel Petroläther/Äther 1 : 1 vom noch nicht umgesetzten Halbester abgetrennt. Die Destillation ergab außer dem Olefin noch 1,4 g 4, das bei 0,25 Torr/ 90°C siedete (24,6% Stromausbeute). Es verblieb ein Rückstand von ca. 1,45 g, der nach analytischen dünnschichtchromatographischen Untersuchungen mit mehreren Laufmitteln (Chloroform, Äther : Petroläther 1 : 2, v : v und Benzol : Petroläther 1 : 1, v : v) zu ca. 90% aus einem Produkt besteht, vermutlich aus den Olefindimeren $H_3COMMOCH_3$.

4: ^{1}H-NMR (CCl_4)[63]: τ 2,75 (5H,Ø); 5,92 (2H, AB-Quadruplett, J = 6,8 Hz, -CH); 6,66, 6,84 und 6,9 (9H,s, OCH_3)

4. Elektrolysen und homogene Umsetzungen in Gegenwart von ß-Alkylstyrolen

4.1. Elektrolyse von Malonhalbester in Gegenwart von trans-ß-Methylstyrol

40 g (0,34 Mol) trans-ß-Methylstyrol, 35 g (296 mMol) Malonsäuremonomethylester und 4 g Kaliummonomethylmalonat wurden nach Zusatz von 120 ml Methanol bei 0°C und einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 bis zu einem Verbrauch von 370 mF elektrolysiert. Der Elektrolyt reagierte noch sauer, d.h. es lag noch unverbrauchter saurer Halbester vor. Die erste Destillationsfraktion (35°C/0,6 Torr - 74°C/0,3 Torr) gab 18,3 g Produkt,

---

63) Zur Analyse der AB-Spektren siehe: H. Günther: NMR-Spektroskopie, Georg - Thieme Verlag Stuttgart 1973 Seite 164

das zum größten Teil aus 32, Malonsäuredimethylester und zu 10,5% aus Bernsteinsäuredimethylester bestand. Eine zweite Fraktion (7,8 g): Kp 74 - 140°C/0,3 Torr wurde gaschromatographisch an der AM-Säule (Temperaturprogramm: 150 - 230°C) in folgende Komponenten aufgetrennt:

5: Bernsteinäuredimethylester (26,0%)[64]
R = CH_3

6 a: threo-1-Phenyl-1.2-dimethoxypropan (6,03%)
$C_{11}H_{16}O_2$ (180) Ber. C 73,30 H 8,95
Gef. C 73,27 H 8,92

6 b: erythro-1-Phenyl-1,2-dimethoxypropan (4,70%)[65]
$C_{11}H_{16}O_2$ (180) Ber. C 73,30 H 8,95
Gef. C 73,20 H 9,09

7 : 3-Methyl-4-phenylbutansäuremethylester (4,9%)
$C_{12}H_{16}O_2$ (192) Ber. C 74, 97 H 8,39
Gef. C 74,95 H 8,46

9 : 3-Phenyl-4-methoxy-pentansäuremethylester (3,66%)
$C_{13}H_{16}O_3$ (222) Ber. C 70,24 H 8,16
Gef. C 70,38 H 8,02

8 : 3-Methyl-4-phenyl-3-butensäuremethylester (6,3%)
$C_{12}H_{14}O_2$ (190) Ber. C 75,76 H 7,42
Gef. C 75,74 H 7,49

10 : 3-Methyl-4-phenylhexandisäuredimethylester (39,4%)
$C_{15}H_{20}O_4$ (264) Ber. C 68,16 H 7,63
Gef. C 68,06 H 7,65

---

64) Die Ausbeuteangaben (Gew.%) beziehen sich im experimentellen Teil auf die Rohproduktmengen und wurden im theoretischen Teil auf den Stromverbrauch bzw. die Einsatzstoffe umgerechnet.

65) Die ^{1}H-NMR-Angaben sämtlicher ß-Alkylstyrolderivate sind tabellarisch auf Seite 109 ff aufgeführt.

Aus dem Siederückstand (16,75 g) wurde durch SC mit Petroläther/Äther (3 : 1, v : v) die Stereoisomeren 11 als zweites Eluat abgetrennt. Ein Stereoisomeres kristallisiert beim Einengen sofort aus, die anderen beim weiteren Verdunsten des Laufmittels.

11: 3,6-Dimethyl-4,5-diphenyloktandisäuredimethylester (59,4%)

$C_{24}H_{30}O_4$ (382) Ber. C 75,36 H 7,91
Gef. C 75,24 H 7,92

^{1}H-NMR (CCl_4): (weniger lösliches 11)π
6,58 (6H,s); 9,35 (6H,d, J = 6 Hz)

^{1}H-NMR (CCl_4): (löslicheres 11) π
6,35; 6,43; 6,50 (6H, 3s); 8,85; 9,02
9,12; 9,32 (6H,4d, J = 6 Hz)

Die restlichen 40% des Siederückstandes ließen sich weder säulenchromatographisch noch durch präparative DC in einheitliche Produkte auftrennen, da es zu viele Substanzen mit ähnlichen R_F-Werten waren. Durch kombinierte GC-MS ließ sich zeigen, daß den Hauptanteil des Restes mehrere Stereoisomere von 12 ausmachen (10,1%), daneben finden sich u.a. noch 6,7% an 25 und 1,2% an 26.

25: 3-Methyl-4,5-diphenylpentan-5-onsäuremethylester

$C_{19}H_{20}O_3$ Ber. 296,1412
Gef. 296,1416

4.2. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von ß-Äthylstyrol

50 g (0,38 Mol) ß-Äthylstyrol (cis : trans = 75 : 25), 35 g (296 mMol) Malonsäuremonomethylester und 4 g Kaliummonomethylmalonat wurden nach Zusatz von 110 ml

Methanol bei 0°C und einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 bis zu einem Verbrauch von 370 mF elektrolysiert. Der Elektrolyt zeigte wiederum noch saure Reaktionen. Die Destillation des Rohproduktes ergab 3 Fraktionen:

I. : 15,1 g Kp 30 - 70°C 0,2 Torr
II. : 10,1 g Kp 50 -155°C 0,1 Torr
III.: 17,3 g Rückstand

Fraktion I besteht aus nicht umgesetztem ß-Äthylstyrol und zu 30% aus 5.
Fraktion II wurde durch präparative GC an der AM-Säule (Temperaturprogramm: 150 - 230°C) in die folgenden Komponenten zerlegt (geordnet nach steigender Retentionszeit).

R = C_2H_5

6a: threo-1,2-Dimethoxy-1-phenylbutan (9,35%)
$C_{12}H_{18}O_2$ (194) Ber. C 74,19 H 9,34
Gef. C 73,97 H 9,03

6b: erythro-1,2-Dimethoxy-1-phenylbutan (7,65%)
$C_{12}H_{18}O_2$ (194) Ber. C 74,19 H 9,34
Gef. C 74,27 H 9,39

7 : 3-Benzylpentansäuremethylester (2,26%)
$C_{13}H_{18}O_2$ (206) Ber. C 75,69 H 8,80
Gef. C 75,85 H 8,86

9 : 3-Phenyl-4-methoxyhexansäuremethylester (1,38%)
$C_{14}H_{20}O_3$ (236) Ber. C 71,16 H 8,53
Gef. C 71,33 H 8,44

8 : 3-Benzylidenpentansäuremethylester (2,64%)

1 g der Fraktion II wurde über Palladium/Aktivkohle hydriert. Danach verschwand im Gaschromatogramm der Peak von 8 und der von 7 wuchs entsprechend an, weshalb sich die Analyse von 8 erübrigte.

10a: threo-3-methyl-4-phenylhexandisäuredimethylester (12,5%)

$C_{16}H_{22}O_4$ (278) Ber. C 69,04 H 7,97
Gef. C 69,05 H 7,87

10b: erythro-3-methyl-4-phenylhexandisäuredimethylester (16,5%)

$C_{16}H_{22}O_4$ (278) Ber. C 69,04 H 7,97
Gef. C 69,03 H 8,00

Die erythro - Produkte hatten eine längere Retentionszeit. Bei allen Umsetzungen (homogenen und elektrolytischen) überwiegt im allgemeinen der Anteil dieser höher siedenden Isomeren.

Aus 4 g des Siederückstandes wurden ebenso wie im Falle des ß-Methylstyrols durch Säulenchromatographie (0,896 g) additive Dimere 11 isoliert. Der R_F-Wert unterscheidet sich nur unwesentlich von 11 (R = CH_3).

11 : 3,6-Diäthyl-4,5-diphenyloktandisäuredimethylester (22,4%)

$C_{26}H_{34}O_4$ (410) Ber. C 76,06 H 8,35
Gef. C 75,94 H 8,21

^{1}H-NMR (CCl_4): (weniger lösl. Stereoisomere)
τ6,59 (6H,s); 2,76 (10H,s)
Smp. (Methanol) 176°C

^{1}H-NMR (CCl_4): (lösl. Stereoisomere)τ
6,3 (6H,s); 3,12 (10H,s); 6,39 (6H,s); 2,75 (10H,s)

4.3. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart eines cis/trans ß-Isopropylstyrolgemisches

50 g (0,34 Mol) ß-Isoprophylstyrol (cis : trans = 85 : 15), 35 g (296 mMol) Malonsäuremonomethylester und 4 g Kaliummonomethylmalonat wurden nach Zusatz von 110 ml Methanol bei 0°C und einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 bis zu einem Verbrauch von 370 mF elektrolysiert. Zur Neutralisation des Elektrolysates benötigte man mehr Natriumhydrogenkarbonat als im Falle des ß-Äthylstyrols. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt wiederum in drei Fraktionen aufgetrennt.

I. : 22,7 g Kp 30 - 70°C 0,2 Torr
II. : 7,45g Kp 70 -160°C 0,1 Torr
III. : 10,25g Rückstand

Fraktion I enthält fast ausschließlich unumgesetztes Olefin und 19,5% Bernsteinsäuredimethylester 5. Aus der Fraktion II ließen sich gaschromatographisch an der SE2-Säule (Temperaturprogramm 180 - 240°C) folgende Komponenten präparativ abtrennen (geordnet nach steigender Retensionszeit).

R = i-C_3H_7

6a: threo-2-Methyl-3,4-dimethoxy-4-phenylbutan (14,9%)
$C_{11}H_{16}O_2$ (208) Ber. C 74,96 H 9,68
Gef. C 75,20 H 9,53

6b: erythro-2-Methyl-3,4-dimethoxy-4-phenylbutan (19,7%)
$C_{11}H_{16}O_2$ (208) Ber. C 74,96 H 9,68
Gef. C 75,00 H 9,46

7 : 4-Methyl-3-benzylpentansäuremethylester (2,75%)

9 : 3-Phenyl-4-methoxy-5-methylhexansäuremethylester (3,78%)

8 : 4-Methyl-3-benzylidenpentansäuremethylester (2,17%)

Hydrierung von Fraktion II führte zum Verschwinden von 8 und zu einer entsprechenden Vermehrung von 7. Damit ist gesichert, daß 7 und 8 das gleiche C-Gerüst besitzen.

10 : 3-Isopropyl-4-phenylhexandisäuredimethylester (30,4%)

$C_{17}H_{24}O_4$ (292) Ber. C 69,84 H 8,27
Gef. C 69,79 H 8,15

Durch Säulenchromatographie konnten aus dem Rückstand nur äußerst geringe Produktmengen gewonnen werden, die einen R_F-Wert besaßen, der den additiven Dimeren RMMR entsprach. Der Hauptanteil (über 95%) besitz wesentlich kleinere R_F-Werte, und im NMR-Spektrum wurden auf 5 aromatische Protonen bezogen mehr als 3 Methoxyprotonen angezeigt. Da es sich um sehr viele Verbindungen handelt, konnte keine Strukturzuordnung gefunden werden.

4.4. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart eines cis/trans ß-t-Butylstyrolgemisches

55 g (0,344 Mol) ß-tert.-Butylstyrol (cis : trans = 43,5 : 56,5), 35 g (296 mMol) Malonsäuremonomethylester und 4 g Kaliummethylmalonat wurden nach Zusatz von 110 ml Methanol bei 0°C und einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 (Klemmenspannung ca. 55 Volt) bis zu einem Verbrauch von 370 mF (9,95 Ah) elektrolysiert. Das Rohprodukt wurde destillativ in mehrere Fraktionen aufgetrennt.

I. : 40,2 g Kp 30 - 60 °C 1,0 Torr
II. : 8,35g Kp 60 - 150°C 1,0 Torr
III.: 6,8 g Kp 90 - 165°C 0,01Torr
IV. : 6,5 g Rückstand

Fraktion I besteht zum größten Teil aus dem eingesetzten Olefin und zu 10,1% aus Bernsteinsäuredimethylester 5.

Aus Fraktion II konnten präparativ an der SE2-Säule 6, 7, 9 und 10 abgetrennt werden (Temperaturprogramm 150 - 215°C).

R = tert.-Butyl

6a: threo-2,2-Dimethyl-3,4-dimethoxy-4-phenylbutan (15,95%)
$C_{14}H_{22}O_2$ (222) Ber. C 75,63 H 9.97
Gef. C 75,67 H 9,98

6b: erythro-2,2-Dimethyl-3,4-dimethoxy-4-phenylbutan (30,85%)
$C_{14}H_{22}O_2$ (222) Ber. C 75,63 H 9,97
Gef. C 75,67 H 9,96

7 : 3-Benzyl-4,4-dimethylpentansäuremethylester (0,95%)

9 : 3-Phenyl-4-methoxy-5,5-dimethylhexansäuremethylester (threo/erythro = 40/60) (9,97%)
$C_{16}H_{24}O_3$ (264) Ber. C 72,69 H 9,15
Gef. C 72,76 H 9,01

8 : 3-Benzyliden-4,4-dimethylpentansäuremethylester (0,81%)

Durch Hydrierung einer kleinen Probe der Fraktion II konnte wiederum nachgewiesen werden, daß 7 und 8 das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen. Außerdem wurden aus dieser Fraktion an der SE2-Säule (Temperaturprogramm 190 - 250°C) die Verbindungen 10 und 33 isoliert.

10 : 3-Phenyl-4-tert.-butylhexandisäuredimethylester (17,0%)
$C_{18}H_{26}O_4$ Ber. 306,18312
Gef. 306,18347 massenspektroskopisch

33 : 5,5-Dimethyl-3-(2-Essigsäuremethylester)-4-methoxy-3-phenylhexansäuremethylester (13,7%)

$C_{19}H_{28}O_5$ Ber. 336,19368
Gef. 336,19386 massenspektroskopisch
Gef. 219,101707 $C_{13}H_{15}O_3$ (219,1021)
Gef. 101,096750 $C_6H_{13}O$ (101,0966)

Aus dem Siederückstand konnten keine additiven Dimeren isoliert werden. Die ^{1}H-NMR-Spektren weisen darauf hin, daß eine Olefineinheit (5 aromatische Protonen) mehrere Methoxy-Gruppen enthält (Anzahl der Protonen von τ = 6,2 - 6,6 >3). Dieser Rückstand wurde nicht näher untersucht.

4.5. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart eines cis/trans-ß-Trifluormethylstyrolgemisches

55 g (0,32 Mol) ß-Trifluormethylstyrol (cis : trans = 78 : 22), 35 g (296 mMol) Malonsäuremonomethylester und 4 g Kaliummethylmalonat wurden nach Zusatz von 110 ml Methanol bei 0°C und einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 (Klemmenspannung 40 Volt) bis zu einem Verbrauch von 370 mF (9,95 Ah) elektrolysiert.

Destillativ wurde das Rohprodukt in drei Fraktionen aufgetrennt:

I. : 11,0 g Kp 28 - 57 °C 0,1 Torr
II. : 10,5 g Kp 57 - 145°C 0,1 Torr
III.: 7,4 g Rückstand

Die destillierten Fraktionen sind anfangs wasserklar, verfärben sich aber schon nach einem Tag über braun nach schwarz und geben dabei HF ab. Fraktion I besteht im wesentlichen aus unumgesetztem Trifluormethylstyrol.

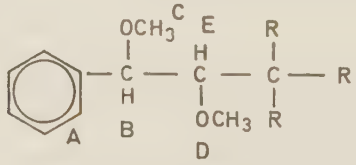
Fraktion II wurde präparativ an der SE2-Säule aufgetrennt (Temperaturprogramm 150 - 255°C). Im Bereich kleiner Retentionszeiten (< 5 Minuten) konnten aufgrund der Vielzahl der Verbindungen lediglich Substanzgemische abgetrennt werden, die sich auch mit Hilfe der GC-MS-Kombination nicht weiter auftrennen und charakterisieren liessen. Im Bereich höherer Retentionszeiten (> 5 Minuten) bilden die beiden Diasteromerenpaare 10 und 11 die Hauptprodukte, die relativ stabil sind.

10 : 3-Trifluormethyl-4-phenylhexandisäuredimethylester (threo/erythro = 40/60) (ca. 20%)
$C_{15}H_{17}O_4F_3$ (318) Ber. C 56,60 H 5,38 F 17,91
Gef. C 56,62 H 5,37 F 17,00

11 : 3,6-Difluormethyl-4,5-diphenyloktandisäuredimethylester (zwei Peaks 40 : 60) (ca. 18%)

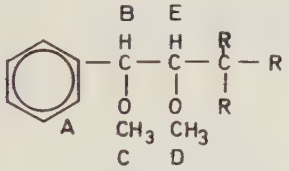
4.6. Zusammengefaßte ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6 bis 11

Tabelle 31 : ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6a
Angaben in τ (ppm, CCl_4)



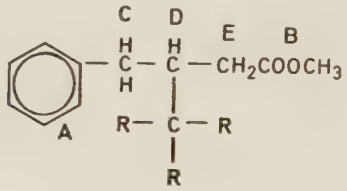
Protonens. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
A	2,79(5H,s)	2,78(5H,s)	2,75(5H,s)	2,6-2,9 (5H,m)
C	6,8(3H,s)	6,85(3H,s)	6,9(3H,s)	6,92(3H,s)
D	6,9(3H,s)	6,98(3H,s)	7,2(3H,s)	7,25(3H,s)
R = H	8,9(3H,d J = 6 Hz)	8,25-8,8 (2H,m)	7,7-8,6 (1H,m)	-
R = CH_3	-	8,9-9,2 (3H,m)	8,75-9,3 (6H,m)	9,05(9H,s)

Tabelle 32 : ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 6b
Angaben in τ (ppm, CCl_4)



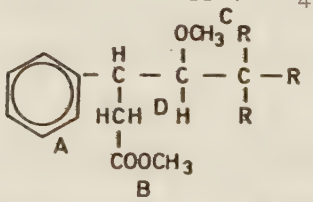
Protonens. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
A	2,79(5H,s)	2,78(5H,s)	2,77(5H,s)	2,6-2,9 (5H,m)
C	6,64(3H,s)	6,56(3H,s)	6,58(3H,s)	6,86(3H,s)
D	6,8(3H,s)	6,83(3H,s)	6,86(3H,s)	7,0(3H,s)
R = H	9,2(3H,d J = 6 Hz)		8,3-9,0 (1H,m)	-
R = CH_3	-	8,3-9,3 (5H,m)	9,1-9,3 (6H,2 Bandenpaare J = 3 Hz)	9,1(9H,s)

Tabelle 33 : ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 7
Angaben in τ (ppm, CCl_4)



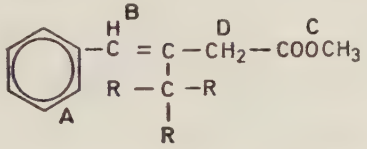
Protonens.	CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
A		2,84(5H, 2,87 2s)	2,86(5H,s)	2,81(5H, 2,85 2s)	2,65-2,95 (5H,m)
B		6,42(3H,s)	6,43(3H,s)	6,55(3H,s)	6,49(3H,s)
R= H		9,1(3H,d J = 6 Hz)		8,2-8,25 (1H,m)	-
R= CH_3		-	8,3-9,4 (5H,m)	8,95-9,2 (6H,2d, J = 7 Hz)	9,1-9,9 (9H,2s)

Tabelle 34 : ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 9
Angaben in τ (ppm, CCl_4)



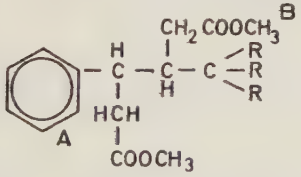
Protonens.	CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
A		2,84(5H,s)	2,84(5H, 2s)	2,84(5H,s)	2,63-2,95 (5H,m)
B		6,5-6,6 (3H,2s)	4,48(3H, 4,68 2s)	6,5(3H, 6,56 2s)	6,45(3H, 6,58 2s)
R= H		9,1(3H.d J = 6 Hz)		8,2-8,9 (1H,m)	-
R= CH_3		-	8,4-9,4 (5H,m)	9,0-9,3 (6H in 3 Banden,2d)	9,16(9H, 9,3 2s)

Tabelle 35: ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 8
Angaben in τ (ppm, CCl_4)



Protonens. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9
A	2,85(5H,s)	2,83(5H, 2,87 2s)	2,85(5H,s)	2,85(5H,s)
C	6,4(3H,s)	6,4(3H,s)	6,4(3H,s)	6,4(3H,s)
R = H	8,1-8,2 (3H,3Banden J=6Hz)	7,82(2H,q J= 7 Hz)	7,3-7,6 (1H,m)	-
R = CH_3	-	8,92(3H,t J=6,5Hz)	8,8-9,0 (6H,d, J=6,5Hz)	8,86(9H,d, J = 2 Hz)

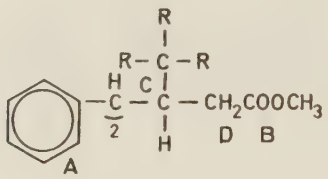
Tabelle 36: ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 10
Angaben in π (ppm, CCl_4)



P. \ CR_3	CH_3	C_2H_5	i-C_3H_7	tert.-C_4H_9	CF_3
A	2,82(5H,2,84(5H, 2,85 2s) 2,86 2s)		2,84(5H, 2,86 2s)	2,86(5H,s)	2,8(5H,s)
B	6,4-6,6 (6H,2s)	6,42+6,55 2s,6,6-s (insges. 6H)	6,4,s 6,55-6,6 3s(insg. 6H)	6,35-6,6 (6H,m)3s bei 6,38 6,52;6,6	6,4-6,6[a] (6H,4s)
R = H	9,04(2H,8,4-8,9 d,J=6Hz)(2H,m) 9,23(1H, d,J=6Hz)	7,95-8,85 (1H,m)	-		-
R = CH_3	-	9,1(3H,t J=7,5Hz)	8,95-9,45 (6H,m)	9,12(7H,s) 9,3(2H,s)	-

a) Threo und Erythro lassen sich gaschromatographisch trennen, jedem dieser Isomeren können 2 Singuletts bei π =6,44 und 6,52 bzw. 6,48 und 6,55 zugeordnet werden.

Tabelle 37 : ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 11
Angaben in τ (ppm, CCl_4)



Protonens.	CR_3	CH_3	C_2H_5	CF_3
A		2,6-3,4(10H, m)	2,75 (10H, 3,12 2s)	2,64 (s)[a] 3,0 (10H,s)
B		(6H,4s) bei 6,35; 6,43; 6,5; 6,62	(6H,3s) bei 6,3; 6,39; 6,59	(6H,4s) bei 6,44; 6,46; 6,52; 6,55
C		6,6-7,05 (2H,m)	6,5-7,1 (2H,m)	6,4-7,0 (2H,m)
D		7,15-8,55 (6H,m)	7,4-9,5 (22H, mehrere m)	7,0-8,0 (12H,m)
R = H		(6H,5d,J=6Hz) bei 8,85; 9,02 9,12; 9,32		-
R = CH_3		-		-

4.7. Elektrolysen des Olefingemisches ß-Methylstyrol/ß-tert.-Butylstyrol an C und Pt-Anoden

4.7.1. Elektrolyse an Graphit - Elektroden

7,5 g ß-Methylstyrol (cis : trans = 75 : 25) und 10,2 g tert.-Butylstyrol (cis : trans = 43,5 : 56,5) wurden nach Zugabe von 33 ml Methanol mit 1 g $LiClO_4$ als Leitsalz mit einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 bei 0°C bis zu

einem Verbrauch von 37,3 mF an Graphit-Elektroden elektrolysiert.

Die quantitative Bestimmung von 6 erfolgte an der SE1-Säule (Temperaturprogramm 130 - 200°C mit 6°C/min).

6 (R = Methyl) : 6 (R = tert.-Butyl) = 1 : 3,35 (ca. 35% Stromausbeute).

4.7.2. Elektrolyse an Platin - Elektroden

Es wurde unter identischen Bedingungen wie unter 4.7.1. angegeben, gearbeitet, diesmal mit einer Pt-Anode oxidiert:

6 (R = Methyl) : 6 (R = tert.-Butyl) = 1 : 3,05 (ca. 40% Stromausbeute).

5. Darstellung von Carbomethoxymethylradikalen in homogener Lösung und in Gegenwart von Styrol

5.1. Kaliummethylmalonat und Natriumperoxidisulfat

Eine Emulsion aus 54 g Styrol, 100 ml H_2O, 50 ml Methanol, 39 g (0,33 Mol) Kalium-methylmalonat und 67,5 g (0,284 Mol) Natrium-peroxidisulfat wurden 1 Stunde lang unter starkem Rühren am Rückfluß erhitzt. Die stark saure Lösung wurde nach dem Abkühlen mit $NaHCO_3$ abgestumpft und mit Äther extrahiert. Der Äther wurde nach mehrstündigem Trocknen über $MgSO_4$ bei 50°C/20 Torr abdestilliert und der Rückstand (6,2 g) gaschro-

matographisch analysiert (SE1-Säule, 100 - 240°C mit 6°C/min). Die Eichung mit Eikosan (mittlerer Eichfaktor α = 1,35)[66] ergab lediglich ca. 8,1% an 4,5-Diphenyl-octandisäuremethylester 11. 4-Phenylbutansäuremethylester 7 und 1-Phenylbut-1-ensäuremethylester 8 sind ebenfalls entstanden, wenn auch nur in sehr geringen Mengen (<0,2%). ß-Phenyladipinsäuredimethylester 10 ließ sich nicht nachweisen.

5.2. Kaliummethylmalonat, Natrium-peroxidisulfat und Silbernitrat

Der unter 5.1. beschriebene Ansatz wurde unter Zusatz von 0,4 g $AgNO_3$ 10 Minuten auf 40°C gehalten. Die Aufarbeitung wird durch große Mengen an Styrolpolymeren erschwert, es entstanden nach dem Gaschromatogramm des Rohproduktes (5,2 g) eine noch größere Anzahl von Produkten, unter denen sich 14,4% 11 befanden.

5.3. Natrium-peroxidisulfat, Kaliummethylmalonat und $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

Zu einem gut gerührten Gemisch aus 28 g Styrol, 25 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 100 ml Methanol und 16 g (0,135 Mol) Kaliummethylmalonat läßt man 0,1 Mol (23,0 g) Natriumperoxidisulfat in 100 ml H_2O gelöst langsam zutropfen. Die Umsetzung verläuft exotherm und mußte deshalb auf

---

66) nach: $\frac{\text{mProd.}}{\text{mEich.}} = \alpha \cdot \frac{\text{FProd.}}{\text{FEich.}}$

Zur Charakterisierung der Produkte siehe Zitat 54) Seite 45,67 und 68.

ca. 18°C gekühlt werden. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion durch puffern mit Natrium-hydrogencarbonat und anschließendes Ausäthern unter Zusatz einer Spatelspitze Hydrochinon unterbrochen, da sich mittlerweile größere Mengen an Polystyrol gebildet hatten. Nach der Destillation des restlichen Olefins verblieben 4,0 g Rohprodukt. Nach den Gaschromatogrammen führte die Umsetzung zu kaum größeren Adduktausbeuten: 11 8,86%; 7 0,85% und 8 0,46%.

5.4. Acetessigsäuremethylester, H_2O_2 und $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

Zu einer gut gerührten Lösung aus 100 ml H_2O, 100 ml Methanol, 70 g (0,7 Mol) Styrol und 57 g (0,205 Mol) $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ ließ man unter Kühlen mit Eis/Kochsalz innerhalb von 10 Minuten eine homogene Mischung aus 0,2 Mol Acetessigsäuremethylester und 25 g 30%-igem H_2O_2 (0,2 Mol) zutropfen. Die Umsetzung des Ketons mit dem Wasserstoffperoxid erkennt man durch die Homogenisierung der Mischung nach ca. 2 bis 3 Minuten.

Nach der üblichen Aufarbeitung verblieben 30 g Rohprodukt, das durch Fe(III)-Enolkomplexe intensiv braunrot verfärbt war. Zur Abtrennung des Komplexes ließ man 15 g über eine 50 cm lange mit 0,8 kg Al_2O_3 (Aktivitätsstufe (III), neutral) gefüllte Säule laufen. Als Laufmittel diente anfangs Petroläther/Äther 9 : 1, später Petroläther/Äther 1 : 1. Es wurde solange eluiert, bis die rötliche Zone 5 cm über dem Auslauf stand. Die Destillation des Eluats von 60 - 165°C bei 0,2 Torr ergab 4,35 g Rohprodukt, das zu 19,6% aus 7, zu 21,1% aus 8 und zu 1,15% aus 10 bestand[67].

---

67) ca. 50% dieser Fraktion machen 8 Verbindungen aus, die nicht näher untersucht wurden und die ähnliche Siedepunkte wie 7, 8 und 10 haben.

Der Destillationsrückstand (6,93 g) enthält nach gaschromatographischen Befunden 64% 11. Die Destillation des restlichen, chromatographisch nicht vorgereinigten Rohproduktes (15 g) ergab bei Kp 60 - 165°C/0,2 Torr 4,5 g , das nur sehr wenig 10 enthielt, jedoch neue Verbindungen, die möglicherweise bei der Destillation gebildet wurden. Der Rückstand (7,25 g) enthält 68% 11, d.h. ca. 4% additive Dimere sind bei der SC-Reinigung verloren gegangen.

5.5. Oxoglutarsäuredimethylester, H_2O_2 und $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

Es wurde unter gleichen Bedingungen wie unter 5.4. gearbeitet: diesmal wurden 88 g Styrol, 35 g (0,2 Mol) Oxoglutarsäuredimethylester, 25 g H_2O_2 (30%-ig), 57 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, 100 ml H_2O und 100 ml Methanol als Lösungsvermittler eingesetzt. Nach der Aufarbeitung verbleiben 42 g Rohprodukt, das durch SC, wie oben geschildert, vom Eisen gereinigt wurde. Die Destillation bei 30°C bis 130°C/ 0,2 Torr ergab 17,5 g, von denen 7 (5,1%), 8 (5,7%)[68] und 10 (0,5%) quantitativ bestimmt wurden. Der Siederückstand (18,5 g) enthält 51,6% an 11[69].

---

68) Der größte Anteil dieser Fraktion (ca. 85%) hatte kleinere Retentionszeiten als 7 und 8. Im wesentlichen dürfte es sich um unumgesetztes Styrol und Oxoglutarsäuredimethylester handeln.

69) Die restlichen 48% haben wesentlich höhere Retentionszeiten als 11 und wurden nicht näher charakterisiert.

6. Konkurrenzreaktionen mit Styrol/ß-Methylstyrol

6.1. Homogene Umsetzung mit Acetondicarbonsäuredimethylester, H_2O_2 und $FeSO_4$

Zu einer Lösung aus 25 g (0, 212 Mol) ß-Methylstyrol, 22 g Styrol, 100 ml H_2O, 57 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ und 50 ml Methanol wurde unter Kühlung (Eis-Kochsalz) innerhalb 10 Minuten eine Mischung aus 35 g (0,2 Mol) und 25 g H_2O_2 (30%-ig) zugetropft. Die gaschromatographische Ausbeutenbestimmung erfolgte am Rohprodukt (46,7 g) an der SE1-Säule (Temperaturprogramm 120 - 250°C mit 6°C/min). Von 10 g des Rohproduktes wurden durch Destillation bei 160°C/ 0,1 Torr niedrig siedende Anteile abgetrennt und durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petroläther : Äther = 9 : 1) 0,7 g additive Dimere RMMR isoliert. Nach der ^{1}H-NMR-spektroskopischen-Untersuchung beträgt der Anteil der Methylstyrolderivate höchstens 18,5%.

Tabelle 38 : Produktverteilung bei der Konkurrenzreaktion mit Styrol/ß-Methylstyrol unter homogenen Bedingungen

Verb.	ß-Methylstyrol-Addukte (%)	Styrol-Addukte (%)
7	Spur	0,96
8	Spur	1,06
10	Spur	0,37
11	1,64	8,32

3.1. Elektrolyse von Malonsäuremonomethylester in Gegenwart von Styrol/ß-Methylstyrol

25 g (0,212 Mol) ß-Methylstyrol, 22 g (0,212 Mol) Styrol, 25 g (0,212 Mol) Malonsäuremonomethylester und 5 g Kaliummonomethylmalonat wurden in 125 ml Methanol bei -4,5°C mit einer Stromdichte von 49 mA/cm^2 (Klemmenspannung: 40 Volt) bis zu einem Verbrauch von 260 mF elektrolysiert. Die gaschromatographische Ausbeutenbestimmung erfolgte am Rohprodukt (30,5 g). 10 g des Rohproduktes wurden durch Destillation bei 160°C/ 0,1 Torr von niedrig siedenden Anteilen befreit. Aus dem Rückstand (6,1 g) wurden 1,9 g additive Dimere RMMR abgetrennt. Im NMR-Spektrum wird hierbei auf 10 aromatische Protonen weniger als ein Methylproton angezeigt. Der Anteil des Methylstyrols beträgt also höchstens 25%.

Tabelle 39: Produktverteilung bei der Konkurrenzreaktion mit Styrol/ß-Methylstyrol unter elektrochemischen Bedingungen

Verb.	ß-Methylstyrol-Addukte (%)	Styrol - Addukte (%)
7	0,12	2,28
8	0,14	2,525
10	0,11	2,45
11	3,75	14,90

7. Elektrochemische Addition von Carbomethoxymethylradikalen an ß-Methylstyrol bei verschiedenen Olefinkonzentrationen und Stromdichten

Alle Elektrolysen wurden mit den gleichen Platinelektroden (Oberfläche: 10 cm^2) bei 7°C durchgeführt. Das Reaktionsvolumen (2 g Kaliummonomethymalonat, 5,9 g Malonsäuremonomethylester und die auf Seite 71 angegebenen Olefinmengen) wurden mit Methanol bei 7°C auf 50 ml eingestellt. Der Umsatz entsprach in allen Fällen einem Stromdurchgang von 0,025 F (1,34 Ah). Alle Elektrolysen wurden unter den gleichen Bedingungen mit 20 ml H_2O versetzt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und 4-mal mit Äther extrahiert. Die Extrakte ließ man 1 Woche lang über $MgSO_4$ trocknen, worauf der Äther und das restliche Methanol vorsichtig bei 70°C abdestilliert wurden[70]. Es verbleiben folgende Rohproduktmengen (in g):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
12,1	12,3	15,5	22,0	7,4	11,9	12,0	11,7

Die gaschromatographische Auswertung erfolgte an der SE1-Säule (Temperaturprogramm 120 - 240°C) mit Hilfe der Eichsubstanzen Hexadekan und Eikosan. Als Eichfaktoren für Hexadekan wurden für die jeweiligen Produkte folgende Werte gefunden:

6: 1,475 7: 1,40 8: 1,38 9: 1,90

---

70) ß-Methylstyrol/Äther/H_2O-Gemische lassen sich mit herkömmlichen Trockenmitteln ($MgSO_4$, $NaSO_4$, K_2CO_3) sehr schwer trocknen. Für exaktere gaschromatographische Bestimmungen sollte auf eine Aufarbeitung verzichtet werden (Vorsäule), oder man trennt die Salze besser durch Säulenchromatographie ab.

Die Produkte 10 und 11 wurden auf Eikosan geeicht:

10: 1,94 11: 1,35

Für die Produkte 12, 25, 26 wurde der mittlere Eichfaktor mit 1,345 gegenüber Eikosan angenommen.

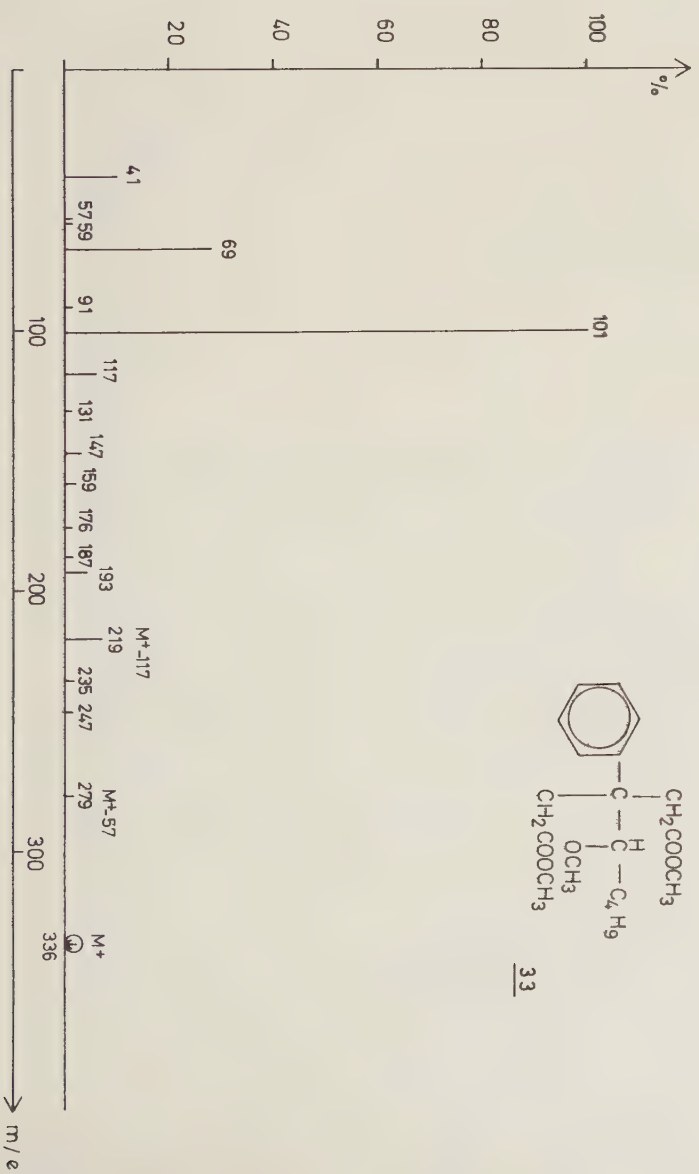
Die Stromausbeuten (auf 0,025 F bezogen) sind in der Tabelle 22 wiedergegeben. Der Bernsteinsäuredimethylester wurde auf der EGS-Säule getrennt (Temperaturprogramm 100 - 190°C) und durch ein Anreicherungsverfahren[71] bestimmt. Als Basispeak diente der Malonsäuredimethylesterpeak, auf den sogleich der Bernsteinsäuredimethylesterpeak folgt. Die so quantitativ bestimmten Produkte erfassen dabei im allgemeinen mehr als 90% aller gebildeten Produkte, die im Gaschromatogramm angezeigt werden.

---

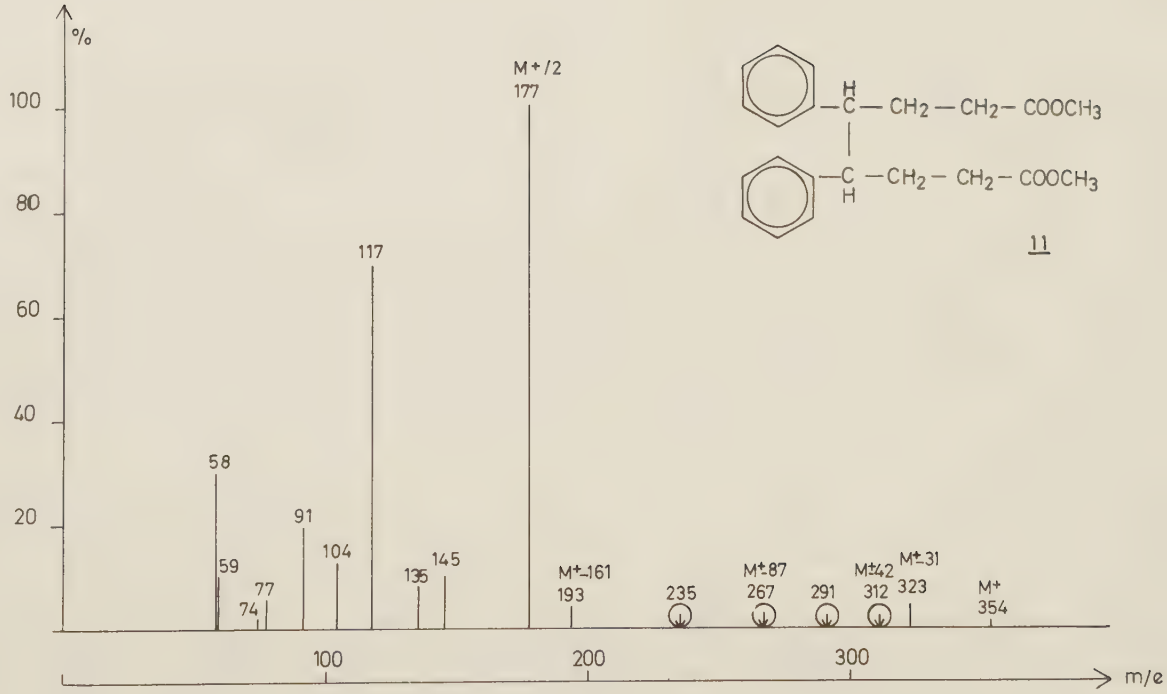
71) siehe Zitat 54), Seite 47

A N H A N G

1. Massenspektren der Verbindungen 11, 25, 26 und 33:

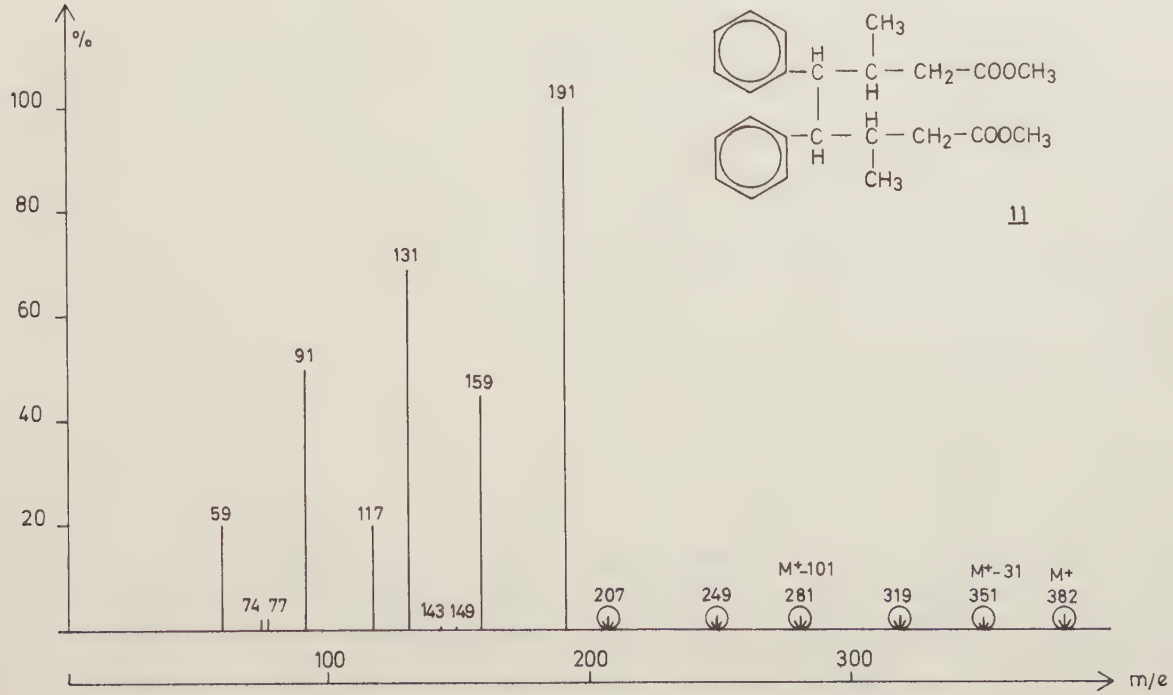


33


%
100
80
60
40
20
M+/2
177
117
58
59
74
77
91
104
135
145
M+-161
193
235
M+-87
267
291
M+-42
312
M+-31
323
M+
354
100
200
300
m/e

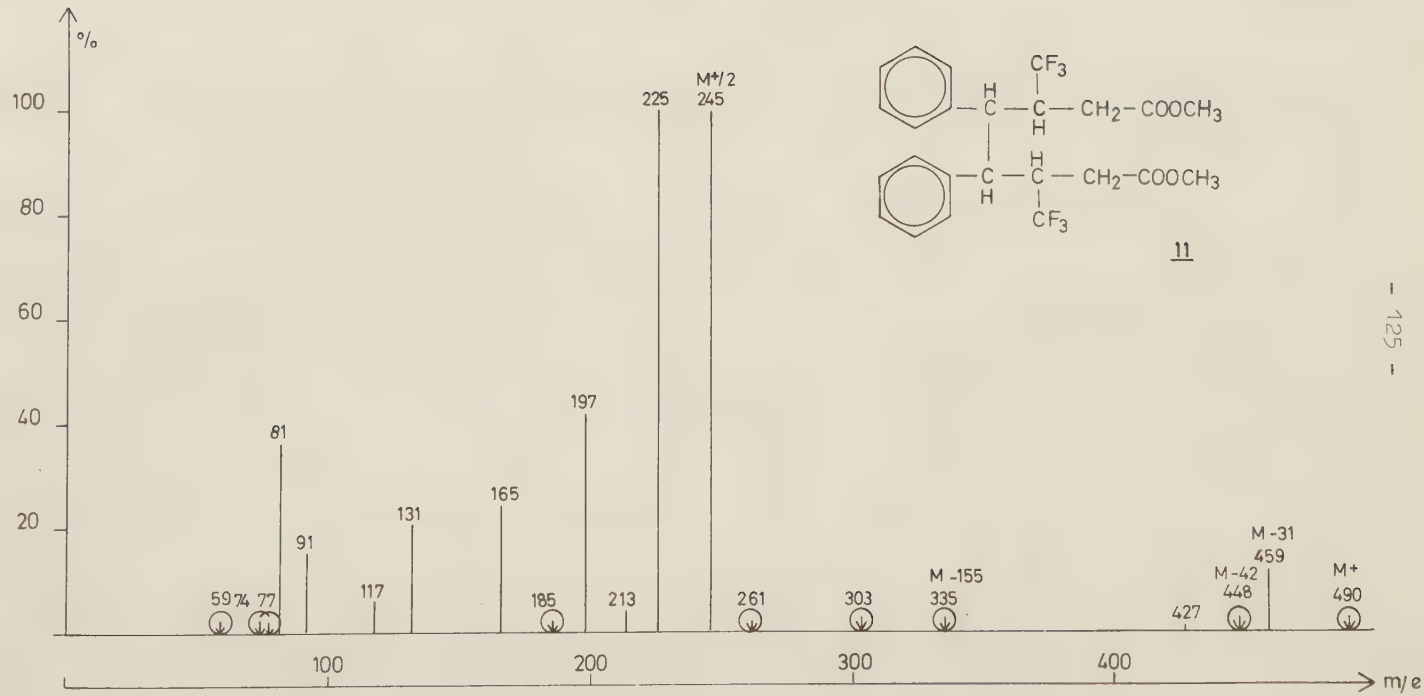
H
C
CH2 — CH2 — COOCH3
C
H
CH2 — CH2 — COOCH3

11


%
100
80
60
40
20
59
74 77
91
117
131
143 149
159
191
207
249
M+-101
281
319
M+-31
351
M+
382
100
200
300
m/e

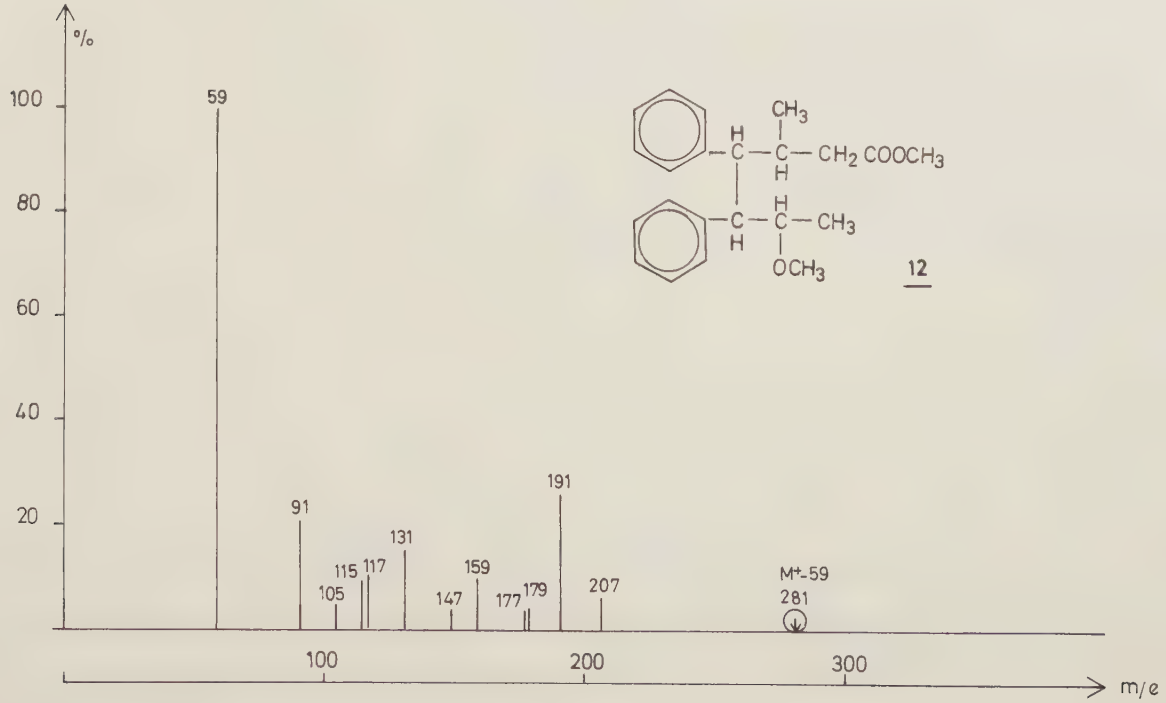
CH3
H
C
C
CH2-COOCH3
H
C
H
CH3

11


%
100
80
60
40
20
59 74 77
81
91
117
131
165
185
197
213
225
M+/2
245
261
303
M -155
335
427
M-42
448
M -31
459
M+
490
100
200
300
400
m/e

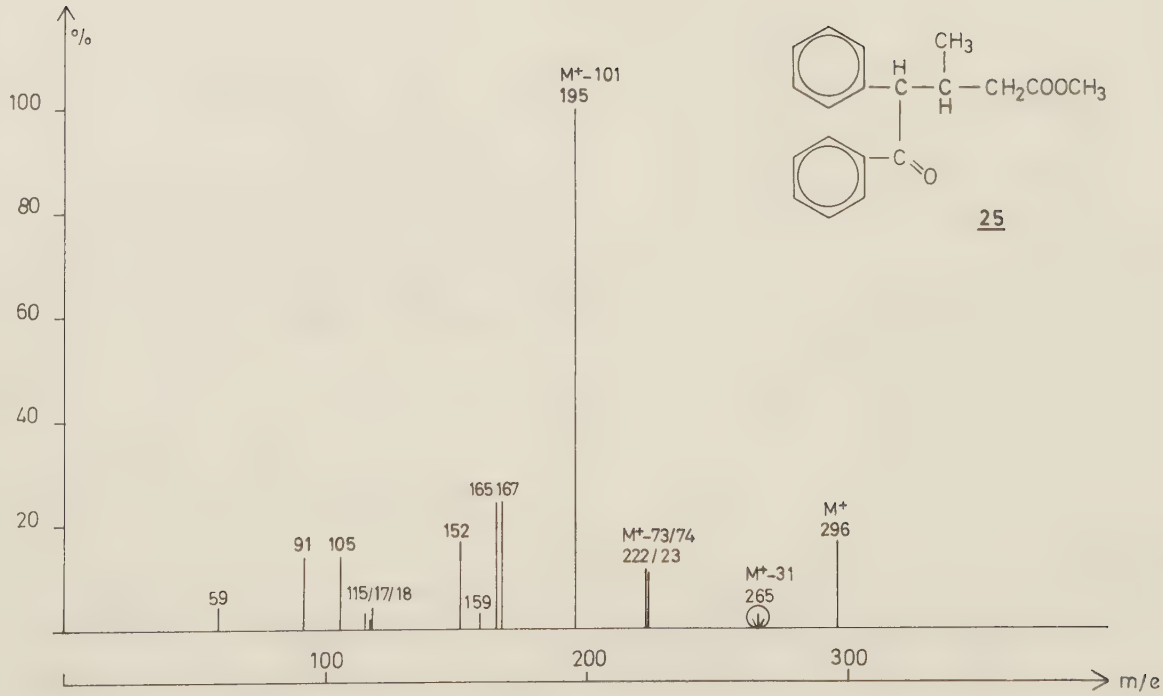
CF3
H
C
C
H
CH2-COOCH3
C
H
H
C
CH2-COOCH3
CF3

11

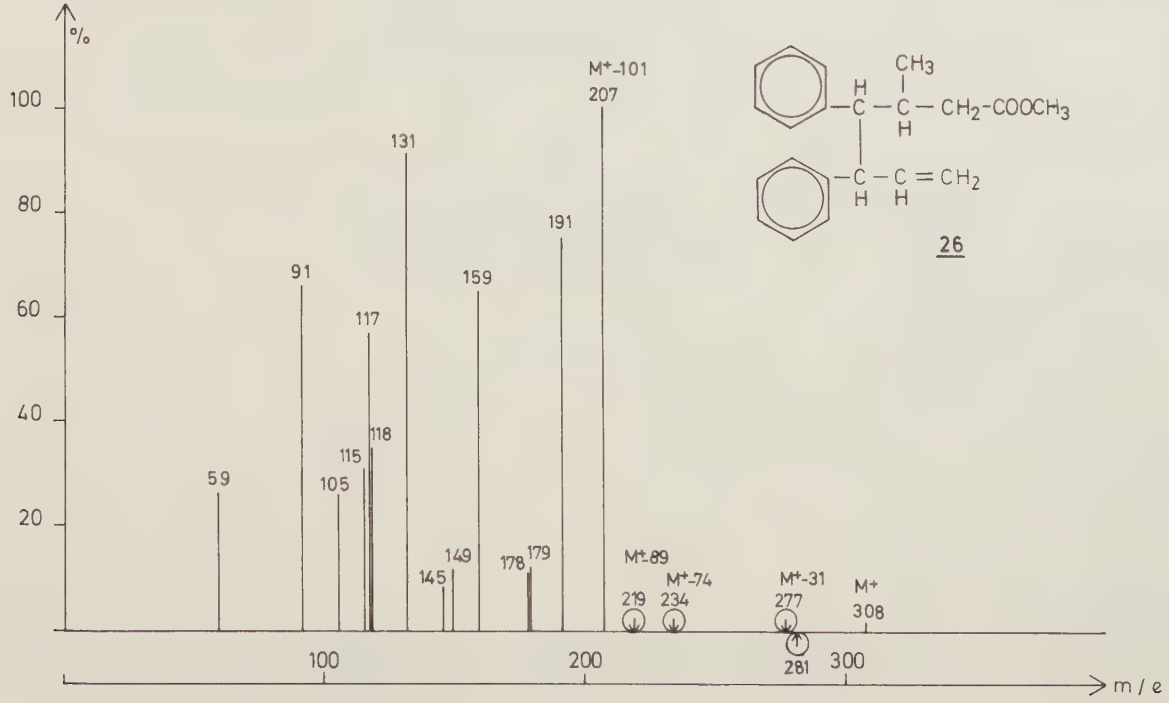

%
100
80
60
40
20
59
91
105
115
117
131
147
159
177
179
191
207
M+-59
281
100
200
300
m/e

CH3
H
C
C
CH2 COOCH3
H
C
H
C
CH3
H
OCH3

12


%
100
80
60
40
20
M+-101
195
59
91
105
115/17/18
152
165 167
159
M+-73/74
222/23
M+-31
265
M+
296
100
200
300
m/e
CH3
H
C
C
H
CH2COOCH3
C
O

25


%
100
80
60
40
20
59
91
105
115
117
118
131
145
149
159
178
179
191
M+-101
207
M+-89
219
M+-74
234
M+-31
277
281
M+
308
100
200
300
m / e

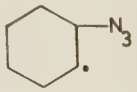
26

1. Konzentrationsprofile und Stromausbeuten der Computer - Simulation: Azid - Cyclohexen

In den folgenden 7 Plots bedeutet:

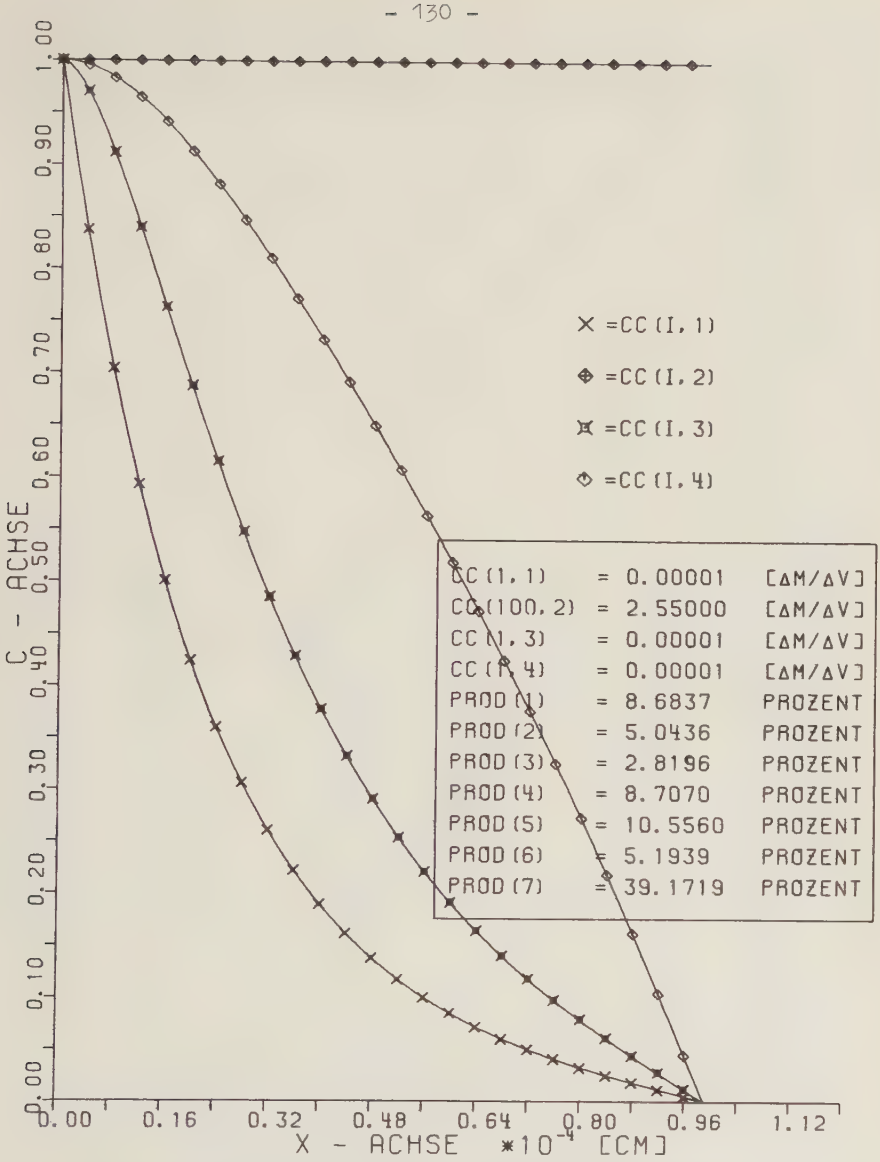
CC(I,1) = Konzentration an $N_3^{\bullet}$

CC(I,2) = Konzentration an Cyclohexen

CC(I,3) = Konzentration an 

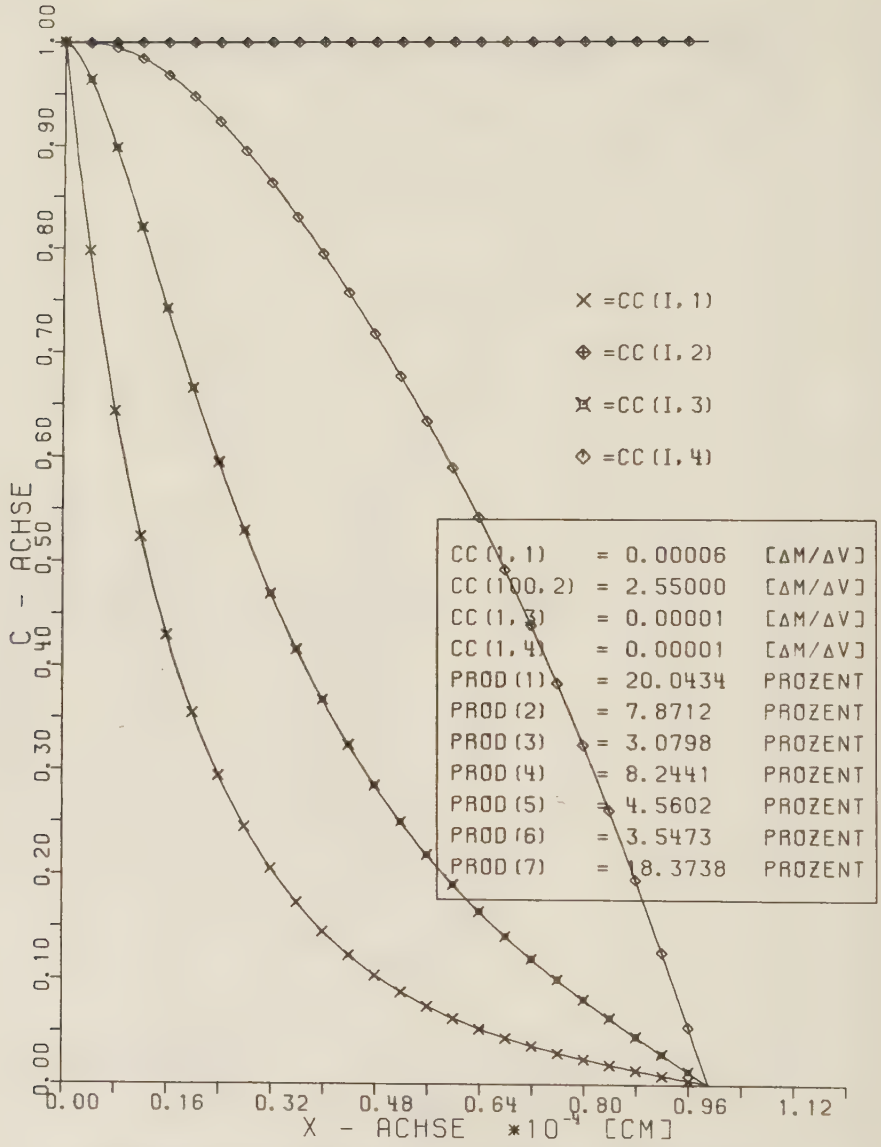
CC(I,4) = Konzentration an

Mit PROD(K) werden die entstehenden Produkte bezeichnet (siehe Schema 5, Seite 54).



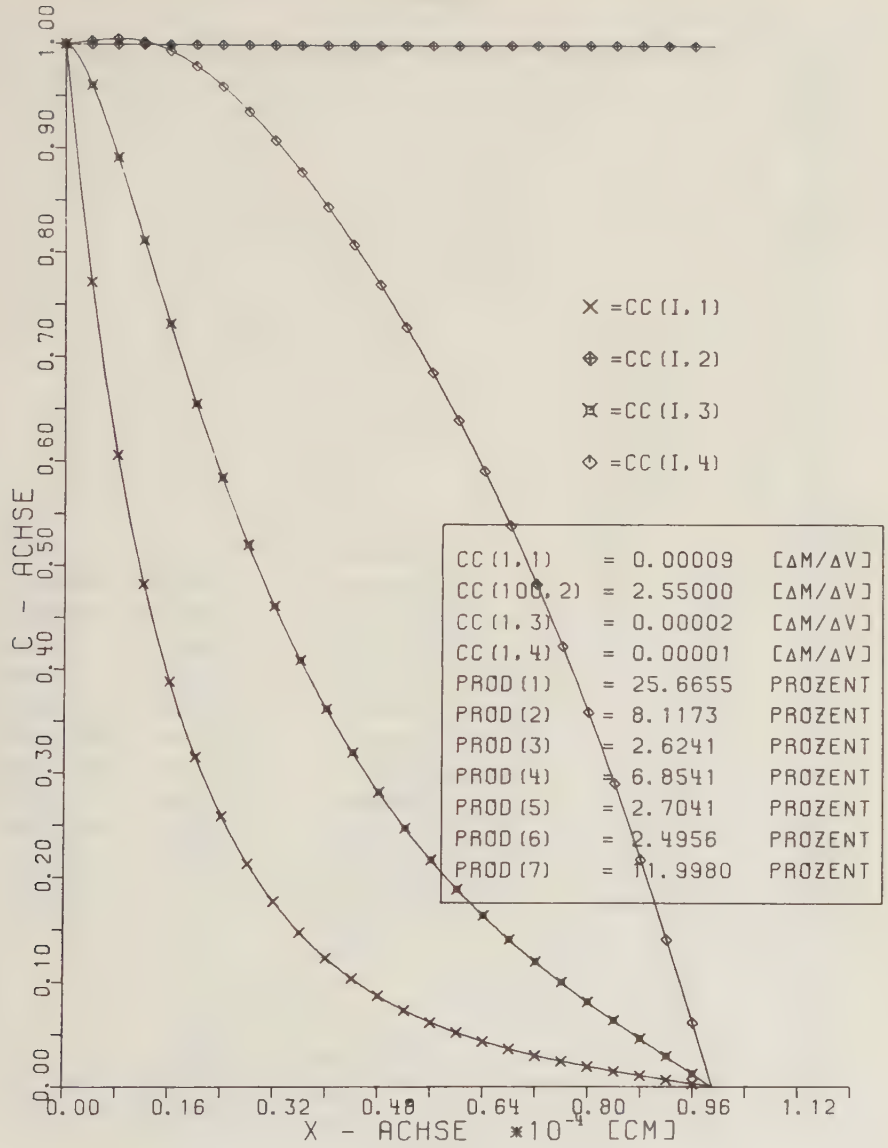
KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1)	= 14.2000	RATE(2)	= 14.8000	RATE(3)	= 14.2000
RATE(4)	= 0.00028	RATE(5)	= 0.00004	RATE(6)	= 14.6000
RATE(7)	= 14.2000	RATE(8)	= 14.2100	DD(1)	= 0.38800
DD(2)	= 0.13600	DD(3)	= 0.11500	DD(4)	= 0.13600
ERH1	= 0.0000004	NJ	= 9999.	RATE(9)	= 0.00030



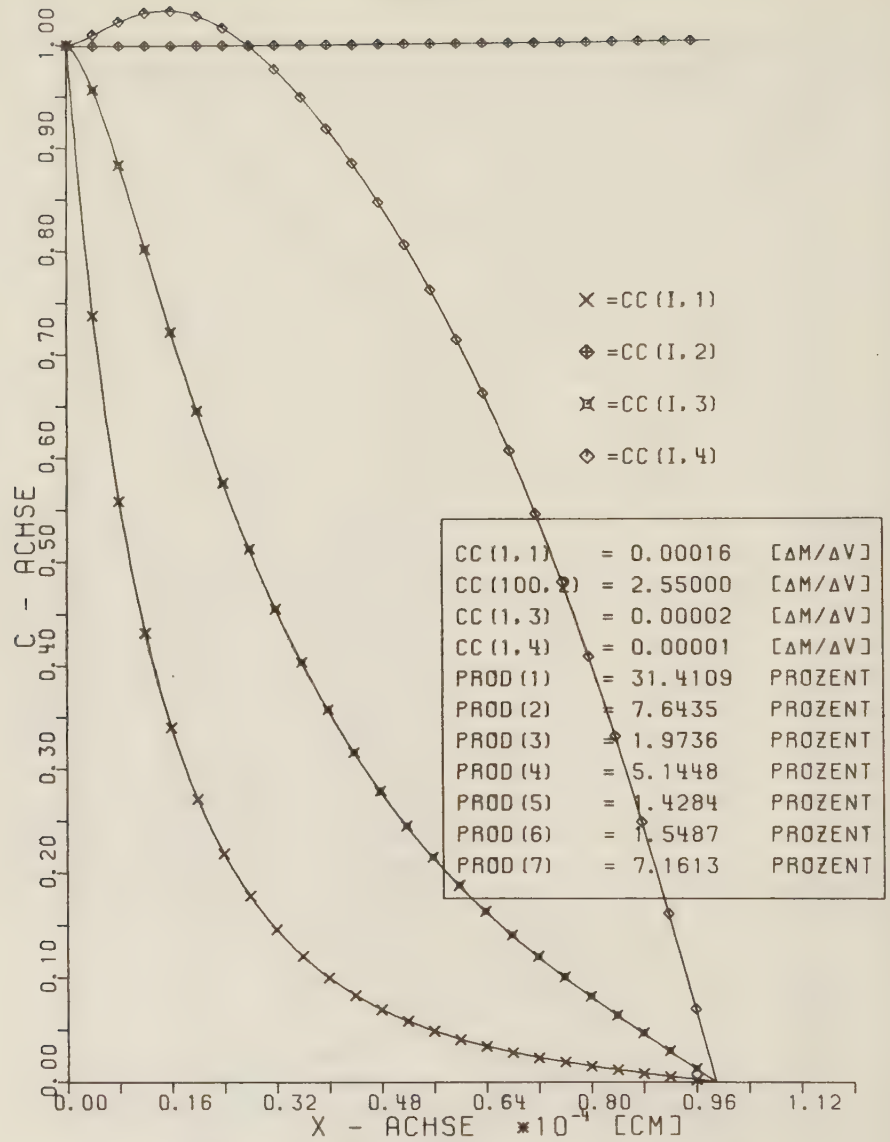
KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1)	= 14.2000	RATE(2)	= 14.8000	RATE(3)	= 14.2000
RATE(4)	= 0.00028	RATE(5)	= 0.00004	RATE(6)	= 14.6000
RATE(7)	= 14.2000	RATE(8)	= 14.2100	DD(1)	= 0.38800
DD(2)	= 0.13600	DD(3)	= 0.11500	DD(4)	= 0.13600
ERR1	= 0.0000022	NJ	= 9999.	RATE(9)	= 0.00030



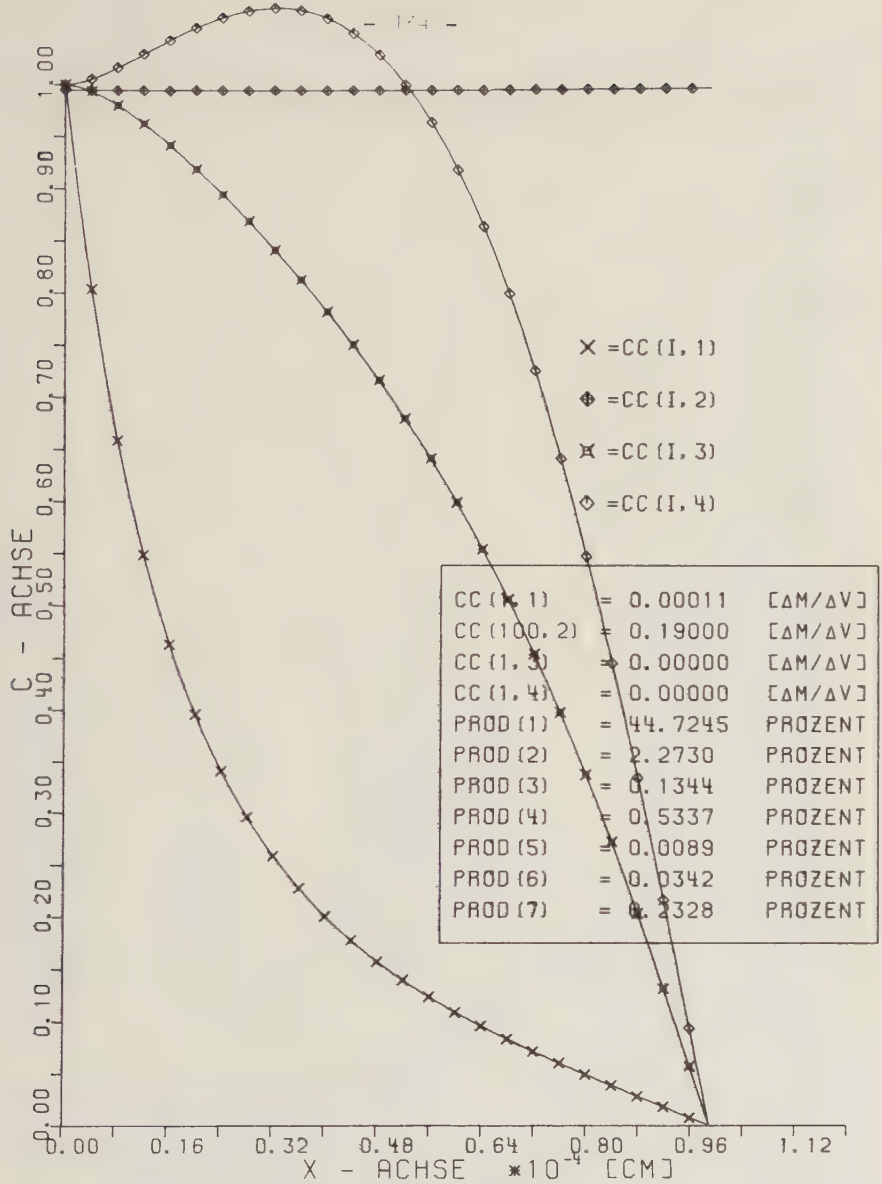
KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1) = 14.2000	RATE(2) = 14.8000	RATE(3) = 14.2000
RATE(4) = 0.00028	RATE(5) = 0.00004	RATE(6) = 14.6000
RATE(7) = 14.2000	RATE(8) = 14.2100	DD(1) = 0.38800
DD(2) = 0.13600	DD(3) = 0.11500	DD(4) = 0.13600
ERR1 = 0.0000045	NJ = 9999.	RATE(9) = 0.00030



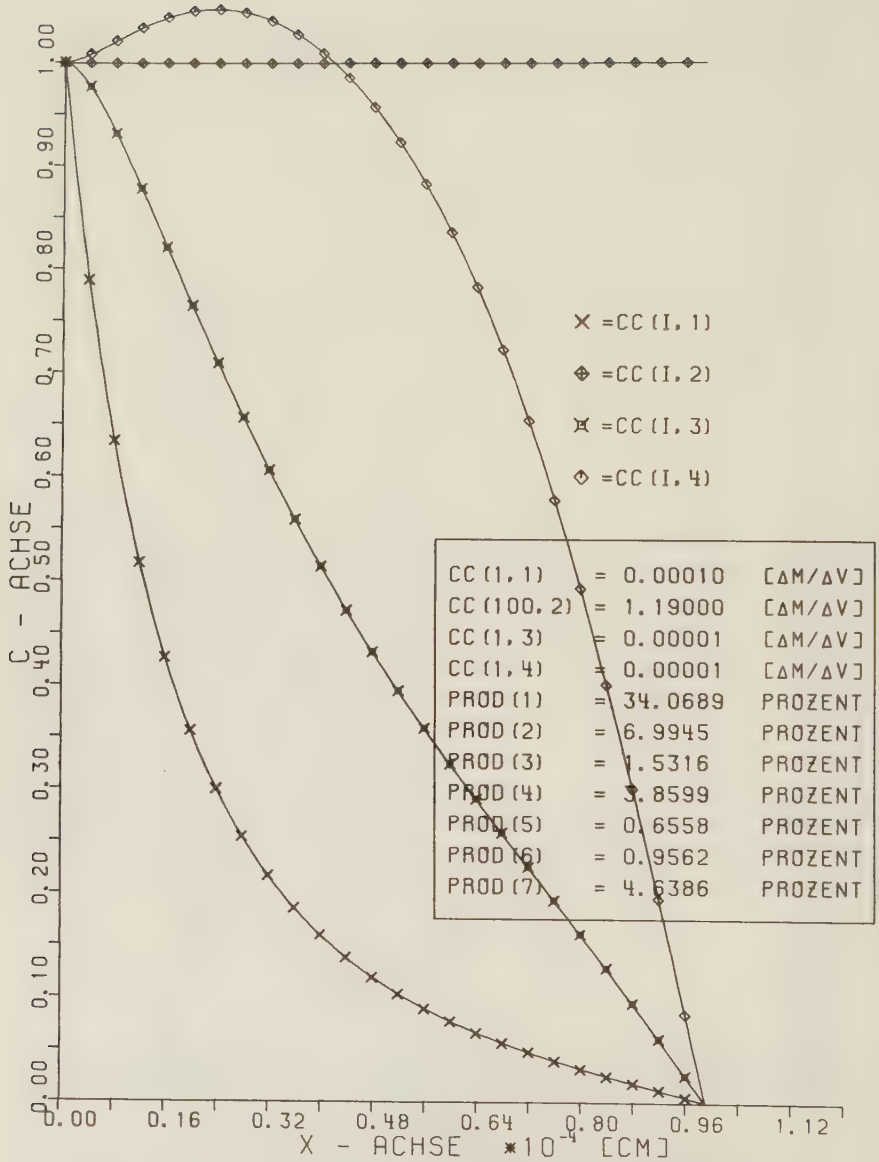
KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1) = 14.2000	RATE(2) = 14.8000	RATE(3) = 14.2000
RATE(4) = 0.00028	RATE(5) = 0.00004	RATE(6) = 14.6000
RATE(7) = 14.2000	RATE(8) = 14.2100	DD(1) = 0.38800
DD(2) = 0.13600	DD(3) = 0.11500	DD(4) = 0.13600
ERR1 = 0.0000095	NJ = 9999.	RATE(9) = 0.00030



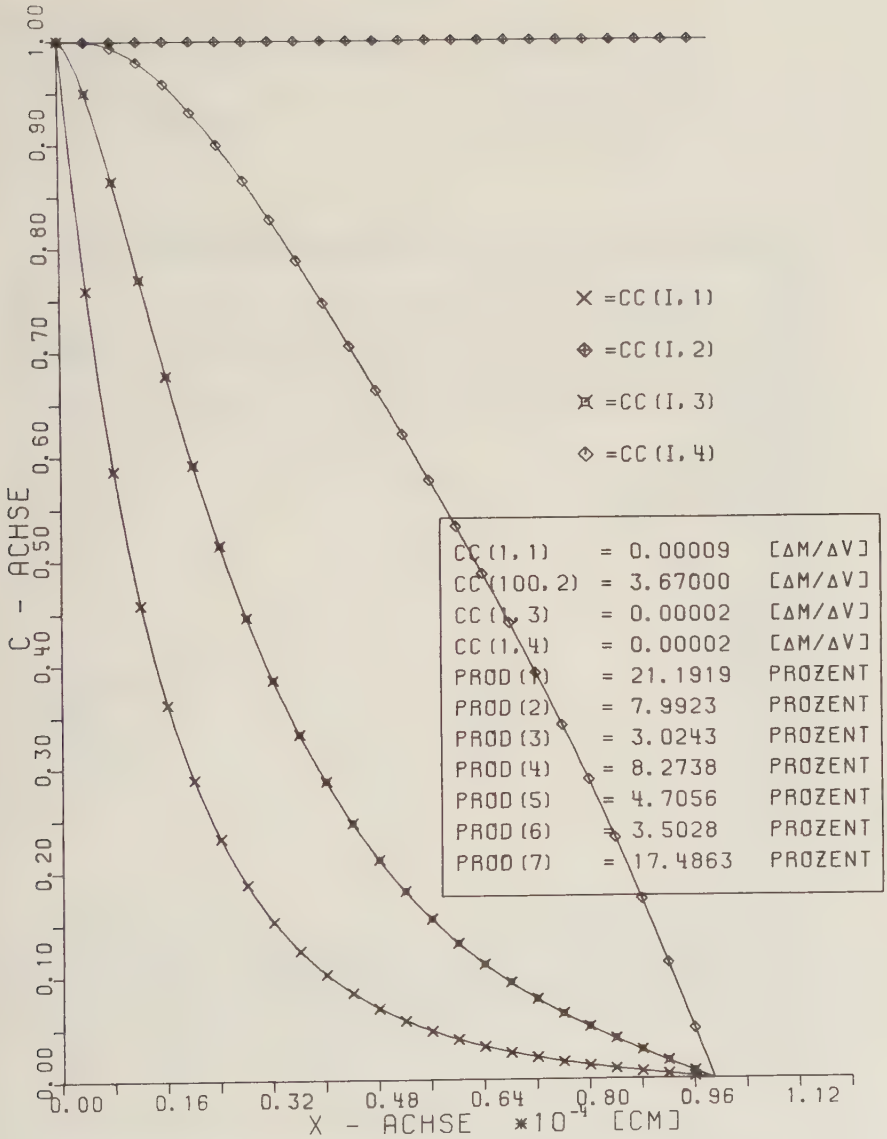
KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1)	= 14.2000	RATE(2)	= 14.8000	RATE(3)	= 14.2000
RATE(4)	= 0.00028	RATE(5)	= 0.00004	RATE(6)	= 14.6000
RATE(7)	= 14.2000	RATE(8)	= 14.2100	DD(1)	= 0.38800
DD(2)	= 0.13600	DD(3)	= 0.11500	DD(4)	= 0.13600
ERR1	= 0.0000045	NJ	= 9999.	RATE(9)	= 0.00030



KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1) = 14.2000	RATE(2) = 14.8000	RATE(3) = 14.2000
RATE(4) = 0.00028	RATE(5) = 0.00004	RATE(6) = 14.6000
RATE(7) = 14.2000	RATE(8) = 14.2100	DD(1) = 0.38800
DD(2) = 0.13600	DD(3) = 0.11500	DD(4) = 0.13600
ERR1 = 0.0000045	NJ = 9999.	RATE(9) = 0.00030



KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN

RATE(1) = 14.2000	RATE(2) = 14.8000	RATE(3) = 14.2000
RATE(4) = 0.00028	RATE(5) = 0.00004	RATE(6) = 14.6000
RATE(7) = 14.2000	RATE(8) = 14.2100	DD(1) = 0.38800
DD(2) = 0.13600	DD(3) = 0.11500	DD(4) = 0.13600
ERR1 = 0.0000045	NJ = 9999.	RATE(9) = 0.00030

3. Computerprogramme

3.1. Modell A

```
C      ELEKTROLYSE IV
C      PROGRAMM: OPTIMIERUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FUER
C                      CYCLOHEXEN
       DOUBLE PRECISION P3
       DOUBLE PRECISION A,R4,R5,R3,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,AR4,AR5,AR9,FMX
       DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(7),DD(4),RATE(9),PROD(7),ERH1
       COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,R3,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,CC,
      1MULT,MX,M1,AR4,AR5,AR9,FMX,IV1,IV2,P3
       DATA((CC(N,L),N=1,100),L=1,4)/100*0.00,100*2.550C,100*0.00,
      1100*0.00/
       READ(5,3)(RATE(K),K=1,3)
 3     FORMAT(9G7.2)
       READ(5,49)(DD(I),I=1,3),ERH1,NJ
 49    FORMAT(4G7.2,I7)
       AR4=1.00
       M3=0
       M1=5
       FQ=150.00
       P3=0.900
       P2=6.1500
       P4=8.600
       P5=1.300
       P7=6.500
       DD(4)=DD(2)
       CALL SUB
       CALL AQ
 707   M3=0
 700   CALL B
       RATE(4)=R4*A
       CALL SUB
 50    CALL AQ
       IF(M1.EQ.7)GOTO1100
       IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO751
       M3=M3+1
       GOTO 700
 751   RATE(4)=R4
       IF(M3.GT.0)GOTO 802
 750   CALL B
       RATE(4)=R4/A
       CALL SUB
       CALL AQ
       IF(M1.EQ.7)GOTO1100
       IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO801
       GOTO 750
 801   RATE(4)=R4
 802   M3=0
 800   CALL B
       RATE(5)=R5*A
       CALL SUB
       CALL AQ
```

```
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO851
      M3=M3+1
      GOTO 800
851   RATE(5)=R5
      IF(M3.GT.0)GOTO1002
850   CALL B
      RATE(5)=R5/A
      CALL SUB
      CALL AQ
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO1001
      GOTO 850
1001  RATE(5)=R5
1002  M3=0
1000  CALL B
      RATE(9)=R9*A
      CALL SUB
      CALL AQ
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO1051
      M3=M3+1
      GOTO 1000
1051  RATE(9)=R9
      IF(M3.GT.0)GOTO707
      M3=0
1050  CALL B
      RATE(9)=R9/A
      CALL SUB
      CALL AQ
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO701
      GOTO1050
701   RATE(9)=R9
      AR4=0.8500*AR4
      GOTO700
1100  STOP
      END



      SUBROUTINE AQ
      DOUBLE PRECISION P3
      DOUBLE PRECISION A,R4,R5,R9,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,AR4,AR5,AR9,FMX
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(7),DD(4),RATE(9),PROD(7),ERH1
      COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,R9,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,CC,
     1MULT,MX,M1,AR4,AR5,AR9,FMX,IV1,IV2,P3
      FQA=FQ
      FQ=(PROD(2)-P2)**2+(PROD(4)-P4)**2+(PROD(5)-P5)**2+(PROD(7)-P7)
     1**2+(PROD(3)-P3)**2
      WRITE(6,5)FQ
      FORMAT(1H0,6X,11HFQ        = ,D10.5)
      MX=MX+1
      IF((MX-50).GT.0)GOTO 702
      NJ=400
      GOTO 703
702   MX=0
      FQ=200.00
      FQA=210.00
      M1=M1+1
```

```
      WRITE(6,9) M1
9     FORMAT(1HO,6X,10HNEUE DATEN/
     16X,5HM1 = ,I3//)
      NJ=1000
      GOTO(1,2,3,4,5,7,703),M1
1     ERH1=0.050-5
      P2=4.900
      P4=7.200
      P5=5.100
      P7=28.800
      GOTO 703
2     ERH1=0.2250-5
      P2=6.200
      P4=9.300
      P5=2.600
      P7=19.500
      GOTO 703
3     ERH1=0.950-5
      P2=6.1500
      P4=8.600
      P5=1.300
      P7=6.500
      GOTO 703
4     ERH1=0.450-5
      DO 53 I=1,100
53    CC(I,2)=2.670C
      GOTO 703
5     RATE(4)=0.200
      RATE(5)=0.04
      RATE(9)=0.02
      CALL B
      GOTO703
7     RATE(4)=1.D-6
      RATE(5)=1.D-7
      RATE(9)=5.D-6
      CALL B
703   RETURN
      END



      SUBROUTINE B
      DOUBLE PRECISION P3
      DOUBLE PRECISION A,R4,R5,R9,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,AR4,AR5,AR9,FMX
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(7),DD(4),RATE(9),PROD(7),ERH1
      COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,R9,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,CC,
     1MULT,MX,M1,AR4,AR5,AR9,FMX,IV1,IV2,P3
      FMX=FQ
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-6) FMX=FQA
      A=AR4*(1.DC/48.DC*FMX+9.DC/12.DC)+1.D-4*FMX**2-1.D-6*FMX**3.+1.DC
      IF(A.GT.1.4D0) A=1.4D0
      R4=RATE(4)
      R5=RATE(5)
      R9=RATE(9)
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE SUB
      DOUBLE PRECISION ZA, ZB, ZC, ZD,A,R4,R5,R9,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(7),DD(4),RATE(9),PROD(7),ERH1
      COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,R9,P2,P4,P5,P7,FQ,FQA,CC,
     1MULT
      DO701 I=1,7
  701 MULT(I)=0.D0
      M=80
      DO5 J=1,NJ
      CC(1,1)=CC(1,1)+ERH1
      DO 9 K=1,4
      CC(1,K)=DD(K)*(CC(2,K)-CC(1,K))+CC(1,K)
      DO10 I=2,M
   10 CC(I,K)=CC(I,K)+DD(K)*(CC(I+1,K)-2*CC(I,K)+CC(I-1,K))
    9 CONTINUE
      DO4 I=1,M
      MULT(1)=MULT(1)+CC(I,1)**2
      MULT(2)=MULT(2)+CC(I,1)*CC(I,3)
      MULT(4)=MULT(4)+CC(I,1)*CC(I,4)
      MULT(5)=MULT(5)+CC(I,4)**2
      MULT(6)=MULT(6)+CC(I,3)*CC(I,4)
      MULT(7)=MULT(7)+CC(I,2)*CC(I,3)
    4 MULT(3)=MULT(3)+CC(I,3)**2
  900 CONTINUE
      DO 8 I=1,M
      ZA=CC(I,1)
      ZB=CC(I,2)
      ZC=CC(I,3)
      ZD=CC(I,4)
      CC(I,1)=ZA-ZA*(2.D0*RATE(1)*ZA+RATE(2)*ZC+(RATE(4)+RATE(5))*ZB+
     1RATE(6)*ZD)
      CC(I,2)=ZB-ZB*((RATE(4)+RATE(5))*ZA+RATE(9)*ZC)
      CC(I,3)=ZC-ZC*(RATE(2)*ZA+2.D0*RATE(3)*ZC+RATE(8)*ZD+RATE(9)*ZB)
     1+RATE(4)*ZA*ZB
    8 CC(I,4)=ZD-ZD*(RATE(6)*ZA+2.D0*RATE(7)*ZD+RATE(8)*ZC)+RATE(5)*ZA
     1*ZB+RATE(9)*ZB*ZC
    5 CONTINUE
      DO2 K=1,3
    2 PROD(K)=RATE(K)*MULT(K)
      DO 500 I=4,7
  500 PROD(I)=MULT(I)*RATE(I+2)
      DO 504 I=1,7
  504 PROD(I)=1.D+2*PROD(I)/(NJ*ERH1)
C     AUSGABE DER ERGEBNISSE
      WRITE(6,1)(RATE(K),K=1,9),(DD(I),I=1,4),ERH1,NJ
      WRITE(6,14)(PROD(K),K=1,7)
    1 FORMAT(6X,11HRATE(1)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(2)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(3)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(4)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(5)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(6)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(7)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(8)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(9)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     46X,11HDD(1)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
     56X,11HDD(2)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
     66X,11HDD(3)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
```

```
     46X,11HDD(4)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/AT]/
     76X,11HERH1      = ,D10.5,7HCAM/AV]/
     86X,11HNJ        = ,I4,6X,4HCAT])
  14  FORMAT(6X,11HPROD(1)  = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(2)  = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(3)  = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(4)  = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(5)  = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(6)  = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(7)  = ,D10.5,7HPROZENT)
      RETURN
      END
```

3.2. Modell B

```
C     ELEKTROLYSE IV
C     PROGRAMM: AZID-RADIKALE AN CYCLOHEXEN
C
C     REAKTIONSMECHANISMUS NACH D. KOCH
C
C     MIT R WIRD DAS AZID-RADIKAL BEZEICHNET
C     POSTULAT : ES TRETEN AUSSCHLIESSLICH HOMOGENE REAKTIONEN AUF
C     BERECHNUNG DER KONZENTRATIONSPROFILE UND DER RESULTIERENDEN
C     PRODUKTVERTEILUNG
C     AUSBEUTEANGABEN IN MOLPROZENTEN BEZOGEN AUF DEN STROMDURCHSATZ
C     IN MOLEN [FARADAY]
C     AUS DIESER DEFINITION FOLGT,DASS DIE SUMME ALLER PRODUKTE,FALLS
C     PROD(7)=0. PROZENT IST, 50. PROZENT BETRAEGT, DENN PRO MOL STROM
C     WERDEN 0.5 MOLE PRODUKT GEBILDET, DAGEGEN WIRD FUER PROD(7)
C     KEIN STROM VERBRAUCHT.
C     BEI EINEM DIREKTEN VERGLEICH MIT DEN ERGEBNISSEN VON D. KOCH
C     MUSS BEACHTET WERDEN, DASS DIE WERTE VON PROD(2) NUR HALB SO
C     GROSS SIND (DEFINITIONSGEMAESS).
C
C        R     +   R.........K1......R-R        +      PROD(1)
C        R     +   RM........K2......RMR        +      PROD(2)
C        RM    +   RM........K3......RMMR       +      PROD(3)
C        R     +   M.........K4......RM
C        R     +   M.........K5......M(-H)    +  RH
C        R     +   M(-H).....K6......RM(-H).           PROD(4)
C        M(-H)+    M(-H).....K7......(-H)MM(-H)       PROD(5)
C        RM    +   M(-H).....K8......RMM(-H)   +      PROD(6)
C        RM    +   M.........K9......RMH + M(-H)       PROD(7)
C
C        [R]       =      CC(I,1)    +    DD(1)
C        [M]       =      CC(I,2)    +    DD(2)
C        [RM]      =      CC(I,3)    +    DD(3)
C        [M(-H)] =        CC(I,4)    +    DD(2)
C
C        RATE(1)       =      K1    *    AT
C        RATE(2)       =      K2    *    AT
C        RATE(3)       =      K3    *    AT
C        RATE(4)       =      K4    *    AT
```

```
C         RATE(5)       =      K5    *    ΔT
C         RATE(6)       =      K6    *    ΔT
C         RATE(7)       =      K7    *    ΔT
C         RATE(8)       =      K8    *    ΔT
C         RATE(9)       =      K9    *    ΔT
C         DD(1)         =      D1    *    ΔT
C         DD(2)         =      D2    *    ΔT
C         DD(3)         =      D3    *    ΔT
C         DD(4)         =      D4    *    ΔT
C         ERH1          =      I/(F*ΔV)*ΔT
C         ELEKTROLYSEZEIT     =    NJ *ΔT
C
C      EINHEITEN
C               1     =     ΔT   = 1.0E-8    [SEC]
C               1     =     ΔD   = 1.0E-6 [CM]
C               1 DD   (ΔD**2)/ΔT          =    1.0E-4     [(CM**2)/SEC]
C               1.0E21   *  ΔM    =     1.0     [MOLE]
C               1  K    [ΔV/(ΔM*ΔT)]  =    1.0 E-8     [V/(M*SEC)]
C               [ERH1]     =     ΔM/ΔV
C
      INTEGER AA
      DOUBLE PRECISION ALPHA,DC
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(7),DD(4),RATE(9),PROD(7),ERH1
     1,A(4),VERH(7)
      DOUBLE PRECISION ZA,ZB,ZC,ZD
      DIMENSIONW(19)
      COMMON RATE,VERH,DD,NJ,ERH1,PROD
      COMMON/GRA1/Z(110,110)
      COMMON/GRA2/CCC(102)
      COMMON/GRA3/CCCC(102)
      COMMON/GRA4/CCCCC(102)
      COMMON/GRA5/CCCCCC(102)
      DATA((CC(N,L),N=1,100),L=1,4)/100*0.D0,100*2.55D0,100*0.D0,
     1100*0.DC/
      DATA(MULT(K),K=1,7)/7*0.DD/
      DATA W/1HC,1H1,1H2,1H3,1H4,1H5,1H6,1H7,1H8,1H9,1HI,1H-,1H ,
     11HC,1HX,1H*,1H.,1H=,1HA/
      READ(5,3)(RATE(K),K=1,9)
 3    FORMAT(9G7.2)
      READ(5,49)(DD(I),I=1,3),ERH1,NJ
 49   FORMAT(4G7.2,I7)
      READ(5,43)ALPHA
 43   FORMAT(D10.5)
      DD(4)=DD(2)
C
C     HAUPTPROGRAMM
C     EINRECHNUNG DES OLEFINKONZENTRATIONSPROFILS
      DC=ERH1/DD(2)*ALPHA
      DO42 I=1,99
 42   CC(100-I,2)=CC(101-I,2)-DC
      WRITE(6,45)(CC(I,2),I=1,100)
      WRITE(6,46)
 45   FORMAT(1H ,5G23.17)
 46   FORMAT(1HC)
      NJ=NJ+2000
      DO5 J=1,NJ
      M=6*SQRT(DD(1)*J)
      IF (M.GT.99)M=99
      CC(1,1)=CC(1,1)+ERH1
```

```
      DO 9 K=1,4
      CC(1,K)=DD(K)*(CC(2,K)-CC(1,K))+CC(1,K)
      DO10 I=2,M
 10   CC(I,K)=CC(I,K)+DD(K)*(CC(I+1,K)-2*CC(I,K)+CC(I-1,K))
 9    CONTINUE
      IF(J.LT.2000)GOTO900
      DO4 I=1,M
      MULT(1)=MULT(1)+CC(I,1)**2
      MULT(2)=MULT(2)+CC(I,1)*CC(I,3)
      MULT(4)=MULT(4)+CC(I,1)*CC(I,4)
      MULT(5)=MULT(5)+CC(I,4)**2
      MULT(6)=MULT(6)+CC(I,3)*CC(I,4)
      MULT(7)=MULT(7)+CC(I,2)*CC(I,3)
 4    MULT(3)=MULT(3)+CC(I,3)**2
 900  CONTINUE
      DO8 I=1,M
      ZA=CC(I,1)
      ZB=CC(I,2)
      ZC=CC(I,3)
      ZD=CC(I,4)
      CC(I,1)=ZA-ZA*(2.D0*RATE(1)*ZA+RATE(2)*ZC+(RATE(4)+RATE(5))*ZB+
     1RATE(6)*ZD)
      CC(I,2)=ZB-ZB*((RATE(4)+RATE(5))*ZA+RATE(9)*ZC)
      CC(I,3)=ZC-ZC*(RATE(2)*ZA+2.D0*RATE(3)*ZC+RATE(8)*ZD+RATE(9)*ZB)
     1+RATE(4)*ZA*ZB
 8    CC(I,4)=ZD-ZD*(RATE(6)*ZA+2.D0*RATE(7)*ZD+RATE(8)*ZC)+RATE(5)*ZA
     1*ZB+RATE(9)*ZB*ZC
 5    CONTINUE
      DO2 K=1,3
 2    PROD(K)=RATE(K)*MULT(K)
      DO 500 I=4,7
 500  PROD(I)=MULT(I)*RATE(I+2)
      WRITE(6,80)((CC(N,L),N=1,100),L=1,4)
 80   FORMAT(1H ,5D23.17)
      DO 501 I=1,6
 501  VERH(I)=PROD(I+1)/PROD(1)
      AUSB=0.D0
      DO 502 N=1,6
 502  AUSB=AUSB+PROD(N)
      VERH(7)=AUSB/((NJ-2000)*ERH1)
      DO 504 I=1,7
 504  PROD(I)=1.D+2*PROD(I)/((NJ-2000)*ERH1)
      DO 200 I=1,100
      CCC(I)=CC(I,1)
      CCCC(I)=CC(I,2)
      CCCCCC(I)=CC(I,4)
 200  CCCCC(I)=CC(I,3)
C
C     GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER KONZENTRATIONSPROFILE
C     FUELLUNG DES FELDES Z(I,J) MIT LEERSTELLEN
 20   DO21 J=1,110
      DO21 I=1,110
 21   Z(I,J)=W(13)
C     SCHAFFUNG DER C/X - ACHSEN
      DO22 I=1,110
      Z(I,1)=W(12)
 22   Z(1,I)=W(11)
C     BESCHRIFTUNG DER ACHSEN
      DO23 I=11,91,10
      AA=1+(I-1)/10
```

```
      Z(I,1)=W(AA)
 23   Z(1,I)=Z(I,1)
C     BEZEICHNUNG DER ACHSEN MIT DEN BUCHSTABEN C UND X
      Z(101,1)=W(14)
      Z(1,101)=W(15)
C     BEZEICHNUNG DES URSPRUNGES MIT 0
      Z(1,1)=W(1)
C     EINGABE DES KONZENTRATIONSPROFILS
      DO26 L=1,4
      GOTO(16,15,15,16),L
 15   A(2)=1.D+2/CC(100,2)
      GOTO17
 16   A(L)=1.D+2/CC(1,L)
 17   DO24 I=1,99
      K=CC(I,L)*A(L)+1.5D0
      IF(K.EQ.1)GOTO26
      Z(K,I+1)=W(15+L)
 24   CONTINUE
 26   CONTINUE
      NJ=NJ-2000
C
C     AUSGABE DER ERGEBNISSE
      WRITE(6,1)(RATE(K),K=1,9),(DD(I),I=1,4),ERH1,AUSB,NJ
      WRITE(6,14)(PROD(K),K=1,7),(VERH(L),L=1,7)
      WRITE(6,19)(CC(1,L),L=1,4)
      WRITE(6,44)ALPHA
 44   FORMAT(6X,11HALPHA     = ,D10.5)
 1    FORMAT(6X,11HRATE(1)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(2)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(3)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(4)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(5)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(6)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(7)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(8)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     16X,11HRATE(9)   = ,D10.5,12H[AV/(AM*AT)]/
     46X,11HDD(1)     = ,D10.5,12H[D**2)/AT]/
     56X,11HDD(2)     = ,D10.5,12H[D**2)/AT]/
     66X,11HDD(3)     = ,D10.5,12H[D**2)/AT]/
     46X,11HDD(4)     = ,D10.5,12H[D**2)/AT]/
     76X,11HERH1      = ,D10.5,7H[AM/AV]/
     96X,11HAUSB      = ,D10.5,4H[AM]/
     86X,11HNJ        = ,I4,6X,4H[AT])
 14   FORMAT(6X,11HPROD(1)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(2)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(3)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(4)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(5)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(6)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     16X,11HPROD(7)   = ,D10.5,7HPROZENT/
     46X,11HVERH(1)   = ,D10.5/
     46X,11HVERH(2)   = ,D10.5/
     46X,11HVERH(3)   = ,D10.5/
     46X,11HVERH(4)   = ,D10.5/
     46X,11HVERH(5)   = ,D10.5/
     46X,11HVERH(6)   = ,D10.5/
     46X,11HVERH(7)   = ,D10.5)
 19   FORMAT(6X,11HCC(1,1)   = ,D10.5,7H[AM/AV]/
     16X,11HCC(1,2)   = ,D10.5,7H[AM/AV]/
```

```
     26X,11HCC(1,3)  = ,D10.5,7HCAM/AV3/
     26X,11HCC(1,4)  = ,D10.5,7HCAM/AV3)
      CALL GRENZE(0,0)
      CALL DRUCK
      CALL ZEICHN
      STOP
      END



      SUBROUTINE DRUCK
      COMMON/GRA1/Z(110,110)
      WRITE(6,29)
      WRITE(6,30)((Z(I,J),I=1,110),J=1,110)
29    FORMAT(1H1)
30    FORMAT(1H ,110A1)
      CALL GRENZE(6,4)
      RETURN
      END



      SUBROUTINE ZEICHN
      DOUBLE PRECISION RATE(9),VERH(7),DD(4),ERH1,PROD(7)
      COMMON RATE,VERH,DD,NJ,ERH1,PROD
      COMMON/GRA2/CCC(102)
      COMMON/GRA3/CCCC(102)
      COMMON/GRA4/CCCCC(102)
      COMMON/GRA5/CCCCCC(102)
      DIMENSIONX(102)
      AB=CCC(1)
      B=CCCC(100)
      C=CCCCC(1)
      CA=CCCCCC(1)
      F=RATE(1)
      G=RATE(2)
      H=RATE(3)
      O=RATE(4)
      OA=RATE(5)
      OB=RATE(6)
      OC=RATE(7)
      OD=RATE(8)
      OF=RATE(9)
      P=DD(1)
      Q=DD(2)
      R=DD(3)
      RA=DD(4)
      S=ERH1
      T=NJ
      D1=PROD(1)
      D2=PROD(2)
      D3=PROD(3)
      D4=PROD(4)
      D5=PROD(5)
      D6=PROD(6)
      D7=PROD(7)
      X(1)=0.
      DO101 I=1,99
101   X(I+1)=X(I)+1.E-6
```

```
      XA=1./CCC(1)
      XB=1./CCCC(100)
      XC=1./CCCCC(1)
      XD=1./CCCCCC(1)
      DO 201 I=1,100
      CCC(I)=CCC(I)*XA
      CCCC(I)=CCCC(I)*XB
      CCCCCC(I)=CCCCCC(I)*XD
  201 CCCCC(I)=CCCCC(I)*XC
      DO 202 I=1,100
      NP=I
  202 IF((CCC(I)-1.E-4).LT.0.)GOTO203
  203 CONTINUE
      DO 204 I=1,100
      NR=I
  204 IF((CCCCC(I)-5.E-5).LT.0.)GOTO205
  205 CONTINUE
      CCCC(101)=0.
      CCCC(102)=0.05
      CALL PLOTS('S1ZJ34',1,4)
      CALL SCALE(X,15.,100,1)
      CALL PLOT(7.,7.,-3)
      CALL AXIS(0.,0.,'X - ACHSE',-9,15.,0.,X(101),X(102))
      CALL AXIS(0.,0.,'C - ACHSE',9,20.,90.,0.,0.05)
      CALL LINE(X,CCCC,100,1,4,15)
      DO 207 I=1,100
      NZ=I
  207 IF((CCCCCC(I)-5.E-5).LT.0.)GOTO208
  208 CONTINUE
      R1=X(NZ+1)
      R2=X(NZ+2)
      X(NZ+1)=X(101)
      X(NZ+2)=X(102)
      CCCCCC(NZ+1)=0.
      CCCCCC(NZ+2)=0.05
      CALL LINE(X,CCCCCC,NZ,1,4,5)
      X(NZ+1)=R1
      X(NZ+2)=R2
      X(NR+1)=X(101)
      X(NR+2)=X(102)
      CCCCC(NR+1)=0.
      CCCCC(NR+2)=0.05
      CALL LINE(X,CCCCC,NR,1,4,10)
      X(NP+1)=X(101)
      X(NP+2)=X(102)
      CCC(NP+1)=0.
      CCC(NP+2)=0.05
      CALL LINE(X,CCC,NP,1,4,4)
      CALL SYMBOL(10.,15.,0.28,4,0.,-1)
      CALL SYMBOL(999.,999.,0.28,'  =CC(I,1)',0.,10)
      CALL SYMBOL(10.,14.,0.28,15,0.,-1)
      CALL SYMBOL(999.,999.,0.28,'  =CC(I,2)',0.,10)
      CALL SYMBOL(10.,13.,0.28,10,0.,-1)
      CALL SYMBOL(999.,999.,0.28,'  =CC(I,3)',0.,10)
      CALL SYMBOL(10.,12.,0.28,5,0.,-1)
      CALL SYMBOL(999.,999.,0.28,'  =CC(I,4)',0.,10)
      CALL SYMBOL(13.5,10.,0.28,'CAM/AVJ',0.,7)
      CALL SYMBOL(13.5,9.4,0.28,'CAM/AVJ',0.,7)
```

```
      CALL SYMBOL(13.5,8.8,0.28,'CAM/AVO',0.,7)
      CALL SYMBOL(13.5,8.2,0.28,'CAM/AVO',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,10.,0.28,'CC(1,1)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,AB,0.,5)
      CALL SYMBOL(7.5,9.4,0.28,'CC(100,2) = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,B,0.,5)
      CALL SYMBOL(7.5,8.8,0.28,'CC(1,3)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,C,0.,5)
      CALL SYMBOL(7.5,8.2,0.28,'CC(1,4)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,CA,0.,5)
      CALL SYMBOL(7.5,7.6,0.28,'PROD(1)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D1,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,7.6,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,7.0,0.28,'PROD(2)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D2,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,7.0,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,6.4,0.28,'PROD(3)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D3,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,6.4,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,5.8,0.28,'PROD(4)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D4,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,5.8,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,5.2,0.28,'PROD(5)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D5,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,5.2,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,4.6,0.28,'PROD(6)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D6,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,4.6,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL SYMBOL(7.5,4.0,0.28,'PROD(7)    = ',0.,12)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.28,D7,0.,4)
      CALL SYMBOL(13.5,4.0,0.28,'PROZENT',0.,7)
      CALL RECT(7.2,3.5,8.4,7.3,0.,3)
      CALL SYMBOL(10.4,-1.,0.35,'ECM',0.,4)
      CALL SYMBOL(0.,-2.,0.35,'KONZENTRATIONSPROFILE FUER CYCLOHEXEN',0.
     1,37)
      CALL SYMBOL (0.0,-3.,0.21,'RATE(1)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,F,0.,4)
      CALL SYMBOL (4.5,-3.,0.21,'RATE(2)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,G,0.,4)
      CALL SYMBOL (9.5,-3.,0.21,'RATE(3)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,H,0.,4)
      CALL SYMBOL(0.0,-3.6,0.21,'RATE(4)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,O,0.,5)
      CALL SYMBOL(4.5,-3.6,0.21,'RATE(5)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,OA,0.,5)
      CALL SYMBOL(9.5,-3.6,0.21,'RATE(6)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,OB,0.,4)
      CALL SYMBOL(0.0,-4.2,0.21,'RATE(7)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,OC,0.,4)
      CALL SYMBOL(4.5,-4.2,0.21,'RATE(8)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,OD,0.,4)
      CALL SYMBOL(9.5,-5.4,0.21,'RATE(9)   = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,OF,0.,5)
      CALL SYMBOL(9.5,-4.2,0.21,'DD(1)     = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,P,0.,5)
      CALL SYMBOL(0.0,-4.8,0.21,'DD(2)     = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,Q,0.,5)
      CALL SYMBOL(4.5,-4.8,0.21,'DD(3)     = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,R,0.,5)
      CALL SYMBOL(9.5,-4.8,0.21,'DD(4)     = ',0.,11)
```

```
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,RA,0.,5)
      CALL SYMBOL(0.0,-5.4,0.21,'ERH1      = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,S,0.,7)
      CALL SYMBOL(4.5,-5.4,0.21,'NJ        = ',0.,11)
      CALL NUMBER(999.,999.,0.21,T,0.,0)
      CALL PLOT(0.,0.,999)
      RETURN
      END
```

3.3. Modell D

```
C     OPTIMIE UNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN FUER
C     BETA - METHYLSTYROL
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(6),DD(4),RATE(3),PROD(6),ER41
      DOUBLE PRECISION A,P4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,AR4,AR5,FMX
      COMMON RATE,DD,MJ,ER41,PROD,A,R4,R5,P2,P3,P4,P5,FQ,FQA,CC,MULT,MX,
     1M1,AR4,AR5,FMX,IV1,IV2
      DATA((CC(N,L),N=1,100),L=1,4)/100*0.DO,100*2.020D,100*0.DO,
     1100*0.DO/
      READ(5,3)(RATE(K),K=1,3)
    3 FORMAT(3F7.2)
      READ(5,40)(DD(I),I=1,4),ER41,NJ
   40 FORMAT(3F7.2,I7)
      AR4=1.DO
      P3=27.0D0
      P6=9.6D0
      P4=0.DO
      P2=23.3D0
      FQ=200.DO
      M3=0
      M1=4
      M1=5
      CALL SUB
      CALL AG
  777 M3=0
  700 CALL B
      RATE(4)=ER4*A
      CALL SUB
   50 CALL AQ
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO751
      M3=M3+1
      GOTO 700
  751 RATE(4)=ER4
      IF(M3.GT.0)GOTO 802
  752 CALL B
      RATE(4)=ER4/A
      CALL SUB
      CALL AG
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO801
      GOTO 752
  801 RATE(4)=ER4
  802 M3=0
  800 CALL B
      RATE(4)=ER4*A
      CALL SUB
```

```
      CALL AQ
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO851
      M=M+1
      GOTO 852
  851 RATE(7)=R5
      IF(M.GT. 700)GOTO 707
  852 CALL C
      RATE(5)=R5/A
      CALL SUB
      CALL AQ
      IF(M1.EQ.7)GOTO1100
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-5)GOTO1001
      GOTO 852
 1001 RATE(6)=R5
      AR4=0.3500*AR4
      GOTO702
 1100 STOP
      END



      SUBROUTINE AQ
      DOUBLE PRECISION P5
      DOUBLE PRECISION A,R4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,AR4,AR5,FMX
      COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,CC,MULT,MX,
     1M1,AR4,AR5,FMX,IV1,IV2
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(6),DD(4),RATE(8),PROD(6),ERH1
      P5=2.2500
      FQA=FQ
      FQ=(PROD(2)-P2)**2+(PROD(4)-P4)**2+(PROD(3)-P3)**2+(PROD(6)-P6)
     1**2+(PROD(5)-P5)**2
      WRITE(6,6)FQ
    6 FORMAT(1HO,8X,11HFQ        = ,D10.5)
      MX=MX+1
      IF((MX-50).GT.0)GOTO 702
      NJ=350
      GOTO 703
  702 MX=0
      FQ=200.00
      FQA=210.00
      M1=M1+1
      WRITE(6,9) M1
    9 FORMAT(1HO,8X,10HNEUE DATEN/
     18X,5HM1 = ,I3//)
      NJ=1000
      GOTO(1,2,3,4,5,7,703),M1
    1 ERH1=0.05D-5
      P2=4.900
      P4=7.200
      P5=5.100
      P7=28.800
      GOTO 703
    2 ERH1=0.025D-5
      P2=5.000
      P4=6.700
      P5=5.000
```

```
      P7=10.DO
      GOTO 700
7     ERH1=0.000-5
      P2=0.100
      P4=0.000
      P6=1.30
      P7=9.500
      GOTO 700
4     ERH1=0.450-5
      DO 53 I=1,100
53    CC(I,2)=2.670
      GOTO 700
5     RATE(4)=0.200
      RATE(5)=0.04
      RATE(6)=0.02
      CALL B
      GOTO700
7     RATE(4)=1.D-6
      RATE(5)=1.D-7
      CALL B
700   RETURN
      END



      SUBROUTINE B
      DOUBLE PRECISION A,R4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,AR4,AR5,FMX
      COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,CC,MULT,MX,
     1M1,AR4,AR5,FMX,IV1,IV2
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(6),DD(4),RATE(8),PROD(6),ERH1
      FMX=FQ
      IF((FQ-FQA).GT.5.D-8) FMX=FQA
      A=.5D-7*FMX*AR4+1.D0
      R4=RATE(4)
      R5=RATE(5)
      RETURN
      END



      SUBROUTINE DDD
      DOUBLE PRECISION A,R4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,AR4,AR5,FMX
      DOUBLE PRECISION ZA,ZB,ZC,ZD,BETA
      DOUBLE PRECISION CC(100,4),MULT(6),DD(4),RATE(8),PROD(6),ERH1
      COMMON RATE,DD,NJ,ERH1,PROD,A,R4,R5,P2,P3,P4,P6,FQ,FQA,CC,MULT,MX,
     1M1,AR4,AR5,FMX,IV1,IV2
      DO701 I=1,6
701   MULT(I)=0.D0
      M=80
      DO 5 I=1,NJ
      CC(I,1)=CC(I,1)+DD(1)
      DO 5 K=1,4
      CC(1,K)=DD(K)*(CC(2,K)-CC(1,K))+CC(1,K)
      DO10 I=2,M
1     CC(I,K)=CC(I,K)+DD(K)*(CC(I+1,K)-2*CC(I,K)+CC(I-1,K))
5     CONTINUE
```

```
      DO 4 I=1,M
      MULT(1)=MULT(1)+CC(I,1)**J
      MULT(2)=MULT(2)+CC(I,1)*CC(I,2)
      MULT(4)=MULT(4)+CC(I,1)*CC(I,4)
      MULT(5)=MULT(5)+CC(I,4)**2
      MULT(6)=MULT(6)+CC(I,7)*CC(I,9)
4     MULT(3)=MULT(3)+CC(I,3)**2
      DO 5 I=1,M
      ZA=CC(I,2)
      ZB=CC(I,5)
      ZC=CC(I,7)
      ZD=CC(I,9)
      CC(I,1)=ZA+ZB*(2.DO*RATE(1)*ZA+RATE(2)*ZC+(RATE(4)+RATE(5))*ZB+
     1RATE(7)*ZD)
      CC(I,2)=ZB*(RATE(4)+RATE(5))*ZA+ZB
      CC(I,3)=ZC+ZC*(RATE(2)*ZA+2.DO*RATE(3)*ZC+RATE(6)*ZD)+RATE(4)*ZA*
     1ZB
      CC(I,4)=ZD+ZD*(RATE(6)*ZA+2.DO*RATE(7)*ZB+RATE(8)*ZC)+RATE(5)*ZA
     1*ZB
5     CONTINUE
      DO 2 K=1,7
2     PROD(K)=RATE(K)*MULT(K)
      DO 500 I=4,6
500   PROD(I)=MULT(I)*RATE(I+2)
      BETA=0.DO
      DO 501 I=1,6
501   BETA=BETA+PROD(I)
      DO 502 I=1,6
502   PROD(I)=1.D+2*PROD(I)/BETA
      WRITE(6,1)(RATE(K),K=1,8),(CC(I),I=1,4),ERH1,NJ
      WRITE(6,14)(PROD(K),K=1,6)
1     FORMAT(6X,11HRATE(1)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(2)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(3)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(4)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(5)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(6)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(7)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     16X,11HRATE(8)   = ,D10.5,12HCAV/(AM*AT)D/
     46X,11HDD(1)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
     56X,11HDD(2)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
     66X,11HDD(3)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
     46X,11HDD(4)     = ,D10.5,12HC(AD**2)/ATD/
     76X,11HERH1      = ,D10.5,7HCAM/AVD/
     86X,11HNJ        = ,I4,5X,4HCATD)
14    FORMAT(6X,11HPROD(1)   = ,D10.5,7HPROCENT/
     16X,11HPROD(2)   = ,D10.5,7HPROCENT/
     16X,11HPROD(3)   = ,D10.5,7HPROCENT/
     16X,11HPROD(4)   = ,D10.5,7HPROCENT/
     16X,11HPROD(5)   = ,D10.5,7HPROCENT/
     16X,11HPROD(6)   = ,D10.5,7HPROCENT)
      RETURN
      END
```

Lebenslauf

Als erstes Kind des Ehepaares Rudolf und Brigitte Pistorius, geb. Lück, wurde ich am 12. September 1947 in Gr.-Kummerfeld geboren. Fünf Jahre lang besuchte ich von 1954 bis 1959 die Volkschule in Gr.-Kummerfeld, an der wegen eines Sterbefalles 1954/55 kein Unterreicht erteilt wurde.

Nach der Reifeprüfung im Juni 1968 an der Holstenschule Neumünster immatrikulierte ich mich an der TU Clausthal im Fach Chemie. Dort bestand ich im Oktober 1970 mein Vorexamen. Nach dem 5. Semester wechselte ich zum Sommersemester 1971 zur Universität Göttingen. Hier immatrikulierte ich mich im Wintersemester 1971/72 zusätzlich im Fach Betriebswirtschaft.

Meine Diplomarbeit, die ich im Juli 1972 mit dem Diplom-Chemiker-Hauptexamen abschloß, fertigte ich ebenso wie die vorliegende Dissertationsarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Schäfer, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, an.

Letztere wurde durch ein Stipendium aufgrund des Graduiertenförderungsgesetzes unterstützt.